



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

# ODUHLIČENÍ A ODPLYNĚNÍ VYSOKOLEGOVANÝCH CHROMOVÝCH OCELÍ VE VAKUU

DECARBURISATION AND DEGASSING OF HIGH-ALLOYED CR STEELS UNDER VACUUM

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. TOMÁŠ ERTELT

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. ANTONÍN ZÁDĚRA, Ph.D.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav strojírenské technologie

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Tomáš Ertelt

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Slévárenská technologie (2301T014)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Oduhličení a odplynění vysokolegovaných chromových ocelí ve vakuu**

v anglickém jazyce:

### **Decarburisation and degassing of high-alloyed Cr steels under vacuum**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Korozivzdorné oceli patří mezi slitiny, které jsou vysoce legovány Cr, příp. Cr a Ni. Vyznačují se zpravidla nízkým obsahem uhlíku, neboť jeho vyšší koncentrace může způsobovat vznik mezikrystalické koroze. Nízkého obsahu uhlíku v těchto ocelích je dosahováno buď tavením vsázky s jeho minimálním obsahem, nebo oduhličením oceli v tavicím agregátu nebo zařízení sekundární metalurgie. V praxi zpravidla není možné v běžných pecích, ať již obloukových nebo indukčních, dosahovat obzvláště nízkých obsahů uhlíku, např. pod 0,03 %. U indukčních pecí je to možné pouze v případě použití vysoce kvalitní a často i drahé kovové vsázky a feroslitin s velice nízkým obsahem uhlíku. Pro výrobu těchto ocelí je v praxi často využívána sekundární vakuová metalurgie. Použití vakua vede ke zvýšení afinity uhlíku ke kyslíku a tedy i možnosti dosažení nižších obsahů uhlíku po oduhličení. Snížený tlak plynu nad taveninou umožňuje také odplynění taveniny, zejména snížení obsahu vodíku a dusíku.

Cíle diplomové práce:

Popsat vliv tlaku plynu nad taveninou a teploty a chemického složení taveniny na kinetiku oduhličení a odplynění chromových ocelí při tavení ve vakuové indukční peci. Pro vybrané jakosti oceli budou experimentálně ověřeny teoretické předpoklady oduhličení chromových tavenin jak z pohledu kinetiky oduhličení, tak i minimálních dosažitelných obsahů uhlíku v závislosti na podmínkách tavení. Současně bude sledována také změna koncentrace dusíku během vakuování.

Seznam odborné literatury:

MARTÍNEK, L., aj. Příspěvek k hodnocení taveb super čistých ocelí. In: Sborník přednášek "Teorie a praxe výroby a zpracování oceli". 6.–7. 4. 2004. s. 31–48. ISBN 80-85988-94-1.

BŮŽEK, Z. Problematika výroby ULC a SULC ocelí na zařízeních RH-OB a KTB. In: Sborník přednášek "Teorie a praxe výroby a zpracování oceli". 4. –5. 4. 2006. s. 55–67. ISBN 80-86840-15-8.

KNÜPPEL, H. Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Band 1. Düsseldorf: Verlag Stahleisen. 1970.

ŠENBERGER, J., ZÁDĚRA, A., aj. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Nakladatelství VUTIUM, 2008. 311 s. ISBN 978-80-214-3632- 9.

ZEMČÍK, L. Speciální slévárenské procesy. Skripta VUT. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1987. 125 s.

ADOLF, Z. Mimopecní rafinace oceli. 3. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2002. 130 s. ISBN 80-7078-968-9.

EL YAZGI, A.- A., HARDIE, D. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex steels in sour enviroments. Corrosion Science. 1998, vol. 39, no. 5, p. 909-930. ISSN 1879-0496.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 20.11.2013

L.S.

---

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Práce se zabývá výzkumem vlivu vakua na odplynění a oduhličení vysokolegovaných korozivzdorných ocelí. Cílem jeho použití je zvýšení korozní odolnosti a mechanických vlastností oceli. Teoretická část je věnována rozboru možností snížení obsahu uhlíku, dusíku, vodíku a manganu za atmosférického tlaku a ve vakuu. V experimentální části je proveden popis taveb, výpočet podmínek redukce oxidických vměstků v závislosti na tlaku plynů v peci a zhodnocení vlivu vakua na snížení obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

### Klíčová slova

Oduhličení, odplynění, korozivzdorné oceli, vakuum, sekundární metalurgie.

## ABSTRACT

The work deals with the investigation of the effects of vacuum degassing and decarburization in high alloyed stainless steel. The reason for this is to increase corrosion resistance and mechanical properties. The theoretical part is devoted to the analysis of options to reduce carbon, nitrogen, hydrogen and manganese at atmospheric pressure and in vacuum. In experimental part there is the description of melting, calculation of conditions facilitating reduction of oxide inclusions as a function of the gas pressure in the furnace and the evaluation of the influence of vacuum on the content reduction of carbon, nitrogen and manganese.

### Key words

Decarburization, degassing, stainless steel, vacuum, secondary, metallurgy.

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ERTELT, T. *Oduhličení a odplynění vysokolegovaných chromových ocelí ve vakuu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Oduhličení a odplynění vysokolegovaných chromových ocelí ve vakuu vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum 30.5.2014

.....  
Tomáš Ertelt

## Poděkování

Děkuji tímto doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce. Poděkování také patří mé manželce, rodině a přátelům za ohleduplnost při mém studiu a za kritiku, radu a pomoc vedoucí k zdokonalení mé diplomové práce.

## Obsah

Abstrakt.....	4
Prohlášení.....	5
Poděkování.....	6
1 Úvod .....	9
2 Korozivzdorné oceli .....	10
2.1 Feritické korozivzdorné oceli .....	12
2.2 Martenzitické korozivzdorné oceli.....	14
2.3 Austenitické korozivzdorné oceli.....	16
2.4 Austeniticko – feritické (duplexní) korozivzdorné.....	18
oceli .....	18
3 Výroba vysokolegovaných Korozivzdorných ocelí .....	20
3.1 Výroba na elektrické obloukové peci .....	21
3.2 Výroba na elektrické indukční peci .....	22
3.3 Vakuové indukční pece .....	23
3.4 Výroba s využitím sekundární metalurgie.....	24
3.5 Sekundární metalurgie při atmosférickém tlaku.....	25
3.5.1 AOD .....	25
3.5.2 CLU .....	28
3.6 Sekundární metalurgie za použití vakua.....	29
3.6.1 VD .....	29
3.6.2 VOD .....	31
3.6.3 VAD.....	32
3.6.4 RH.....	33
4 Oduhličení a odplynění taveniny.....	33
4.1 Uhlíková reakce.....	33
4.2 Oduhličení vysokolegovaných ocelí.....	37
4.3 Rozpouštění kyslíku v oceli .....	40
4.4 Kinetika odplynění ocelí v pánvi .....	45
4.4.1 Odplynění dusíku .....	45
4.4.2 Odplynění vodíku .....	47
5 Experimentální část .....	49
5.1 Úvod .....	49
5.2 Tavba č. 1.....	50
5.2.1 Průběh tavby .....	50
5.2.2 Vyhodnocení tavby č.1 .....	50
5.3 Tavba č. 2.....	57
5.3.1 Průběh tavby .....	57
5.3.2 Vyhodnocení tavby č.2 .....	58
5.4 Tavba č. 3.....	63
5.4.1 Průběh tavby .....	63
5.4.2 Vyhodnocení tavby č.3 .....	64

5.5 Závěry při tavení vysokolegovaných ocelí .....	69
5.6 Tavba č. 4.....	72
5.6.1 Průběh tavby .....	72
5.6.2 Vyhodnocení tavby č.4 .....	73
5.7 Tavba č.5.....	78
5.7.1 Průběh tavby .....	78
5.7.2 Vyhodnocení tavby č.5 .....	79
5.8 Tavba č.6.....	82
5.8.1 Průběh tavby .....	82
5.8.2 Vyhodnocení tavby č.6 .....	83
5.9 Tavba č.7.....	86
5.9.1 Průběh tavby .....	86
5.9.2 Vyhodnocení tavby č.7 .....	87
5.10 Závěry při tavení nelegovaných ocelí.....	90
Závěr.....	94
Seznam použitých zdrojů .....	96
Seznam použitých zkratk a symbolů .....	99



## 1 ÚVOD

Vysokolegované korozivzdorné oceli se používají v mnoha odvětvích. Jsou to vysokolegované oceli, které mají z důvodu vyššího obsahu legujících prvků, zvýšenou odolnost vůči chemické a elektrochemické korozi za normální i zvýšené teploty. Korozní odolnost je založena na schopnosti pasivace povrchu slitiny železa. Hlavním legujícím prvkem je chrom, který na vzduchu vytváří pasivní vrstvu oxidu chromitého, která dále brání další korozi. Dalším důležitým legujícím prvkem je nikl, který zvyšuje odolnost v agresivních prostředích, jako jsou například kyseliny.

Z důvodu korozní odolnosti je nutné dosáhnout u těchto ocelí velmi nízkého obsahu uhlíku. Oceli při vyšším obsahu uhlíku (nad 0,1%) ztrácí svou odolnost proti mezikrystalické korozi. Korozivzdorné oceli z tohoto důvodu obsahují uhlík s maximálním obsahem do 0,15 %. Trendem dnešní doby je ještě větší snižování obsahu uhlíku a pro některé druhy oceli je stanoven maximální obsah 0,03 %.

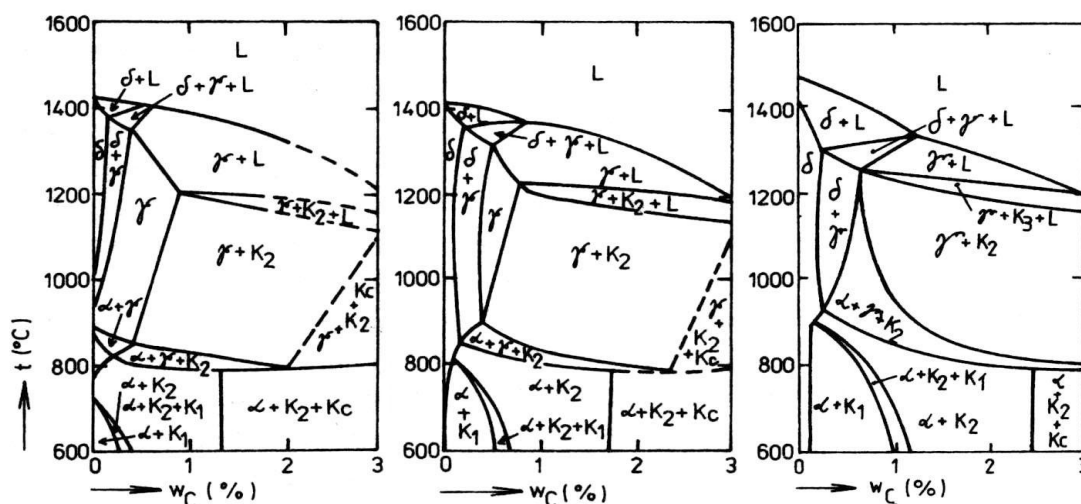
Tyto oceli můžeme rozdělit podle struktury matrice, která se určuje podle obsahu jednotlivých legujících prvků. Korozivzdorné oceli se rozdělují do čtyř základních skupin, a to na feritické, martenzitické, austenitické a feriticko-austenitické (duplexní oceli). Odlitky z korozivzdorných ocelí je možno využít v celé škále odvětví. Používají se všude tam, kde je odlitek vystaven náročným podmínkám - vysokým nebo nízkým teplotám, tlakům a koroznímu prostředí.

V potravinářském průmyslu se korozivzdorné oceli používají nejen na výrobu kuchyňského nádobí a jídelních příborů, ale i potravinářských linek a zařízení. Je zde využito korozní odolnosti ve styku s různými potravinami a zároveň vystavení detergentům, které se používají k odstranění nečistot. Dále se tyto oceli používají v chemickém průmyslu, a to hlavně z důvodu své korozní odolnosti. Například petrochemický průmysl, hlavně krakování ropy, si již nedokážeme bez těchto korozivzdorných ocelí představit. Používají se dále v energetice, a to na kola parních turbín v parních elektrárnách, oběžná kola vodních turbín, na armatury a čerpadla. Důležitá je oblast, kde se setkáváme s mořskou vodou, a to hlavně v lodním průmyslu, ale i na těžebních stanicích ropy a v dalším offshore použití. Dále se z nich vyrábějí různé výměníky tepla, chladiče, kondenzátory apod. Některé korozivzdorné oceli se používají na exponované části v letectví, kosmonautice, a při zpracování polymerů. Některé jsou vhodné pro použití ve vodných roztocích  $\text{CO}_2$ , jako jsou kyselé vody při těžbě zemního plynu, také v prostředí mořské vody. Dále se mohou používat v automobilovém průmyslu a ve stavebnictví.

Tato práce se zabývá metalurgickým zpracováním korozivzdorných ocelí, kterým říkáme nerezové oceli nebo nerezavějící oceli. V této práci se budu zabývat oduhličením a odplyněním korozivzdorných ocelí.

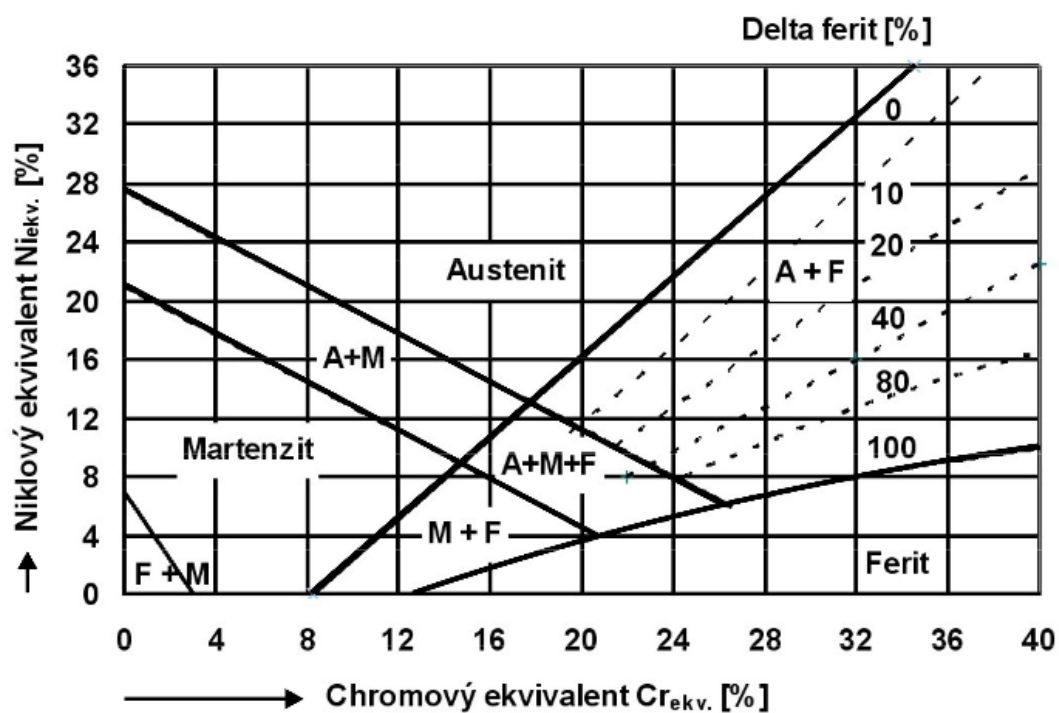
## 2 KOROZIVZDORNÉ OCELI

Korozivzdorné oceli lze dle struktury, která je ovlivněna obsahem legujících prvků, rozdělit na tři základní skupiny. Jsou to oceli feritické, martenzitické a austenitické. Dále zde řadíme oceli, u kterých dosáhneme pomocí legování kombinace těchto struktur. Jsou to oceli feriticko-austenitické, martenziticko-austenitické, martenzitické a austeniticko-feritické (duplexní) oceli. Tyto oceli obsahují velké množství legujících prvků, jejichž zastoupení se různí podle typu oceli. Korozivzdorné oceli obsahují 10 až 30 % chromu, až 30 % niklu a až 24 % manganu. Dále obsahují různé množství mědi, síry, titanu a niobu a dalších prvků. Legující prvky se přidávají s cílem dosažení požadovaných mechanických vlastností a z důvodu zvýšení korozní odolnosti. Z tohoto pohledu je nejdůležitějším prvkem v korozivzdorných ocelích chrom. Obsah chromu mění rovnovážný diagram Fe-Cr-C a to hlavně oblast  $\delta$ , která nás v případě výroby korozivzdorných ocelí velmi zajímá. [1,13]



obr. 2.1 Řez ternárním rovnovážným diagramem Fe-Cr-C při konstantním obsahu chromu Feritické oceli pro hodnoty 12 % Cr, 15% Cr a 20 % Cr  
Pozn.:  $K_c = M_3C$ ,  $K_1 = M_{23}C_6$ ,  $K_2 = M_7C$  [18]

Korozivzdorné oceli se rozdělují podle Schaefflerova diagramu, a to podle chromového a niklového ekvivalentu. Niklový ekvivalent je určen na základě stanovení koncentrace austenitotvorných prvků a chromový ekvivalent je určen na základě stanovení koncentrace feritotvorných prvků. Pro různé chemické složení se mění struktura a tím i vlastnosti. Schaefflerův diagram můžeme vidět na obr. 2.2, kde můžeme pozorovat i některé zástupce jednotlivých tříd vysokolegovaných korozivzdorných ocelí.



obr. 2.2 Schaefflerův diagram [9]

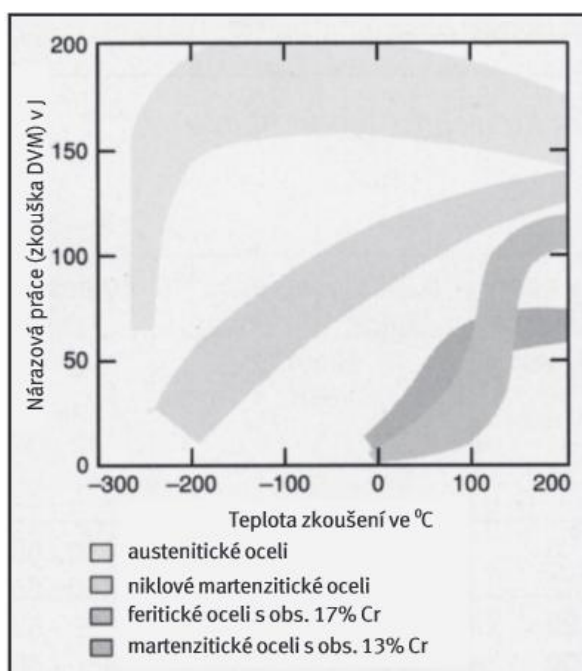
Chromový a niklový ekvivalent lze vypočítat pomocí rovnic 2.1 a 2.2, a dosazujeme do nich hmotnostní procenta legujících prvků: [9]

$$Cr_e = Cr + Mo + 1,5 Si + 0,5 Nb, \quad [\%] \quad (2.1)$$

$$Ni_e = Ni + 0,5 Mn + 30 C + 30 N, \quad [\%] \quad (2.2)$$

Na dalším obrázku obr. 2.3 můžeme vidět rozdílné hodnoty nárazové práce u různých typů korozivzdorných ocelí. Jak můžeme vidět, austenitické oceli nemají tranzitní vlastnosti, a proto je můžeme používat i za velmi nízkých teplot. Také niklové martenzitické oceli dobře zvládají nízké teploty.

:



obr. 2.3 Přehled teplotních křivek rázové práce různých korozivzdorných ocelí (podle R. Oppenheima) [13]

## 2.1 Feritické korozivzdorné oceli

Feritické oceli obsahují ve své matici pouze ferit  $\alpha$ . Feritické oceli se musí tepelně zpracovávat z důvodu jemnější mikrostruktury. Tepelné zpracování vede také k zlepšení mechanických vlastností. Tyto oceli obsahují maximálně 0,08 % uhlíku. Mají velice dobré technické vlastnosti, a jelikož se do nich nepřidává nikl, jejich cena je nižší než u jiných korozivzdorných ocelí. Z důvodu nižší rozpustnosti uhlíku ve feritu než v austenitu, se zde uhlík nevyskytuje v přesycené martenzitické formě, ale je vylučován ve formě karbidů chromu typu  $M_{23}C_6$ , chrom navíc tvoří i nitridy  $Cr_2N$ .

Značnou nevýhodou feritických ocelí je riziko jejich zkřehnutí při působení vysokých teplot (cca nad 1000 °C). V těchto teplotách dochází k uvolňování uhlíku z karbidů za vzniku austenitu. Po ochlazení vzniká martenzitická struktura nebo může vzniknout fáze  $\sigma$ . Fáze  $\sigma$  vzniká při obsahu chromu v rozmezí 15–30 % a působení teplot 600–800 °C. Při tomto zkřehnutí dochází ke snížení houževnatosti a tažnosti materiálu. Při ohřevu ocelí nad 900 °C lze dosáhnout austenitu a následně při ochlazování částečně martenzitické struktury při obsahu chromu od 13 do 16 %. Takové oceli se potom nazývají poloferitické [1,13].

Feritické oceli můžeme je také rozdělit do tří dalších podskupin:

- Oceli s obsahem chromu 11 až 13 %

Tyto oceli mají ze všech korozivzdorných ocelí nejméně chromu, a proto se používají v mírně korozním prostředí. U těchto ocelí může docházet k slabému rezavění. Často se používají jako

tlumiče automobilových výfuků, kde jsou na vnějších součástech vystaveny mírně koroznímu prostředí. Také se používají na kontejnery, autobusy, autokary nebo na rámy LCD obrazovek.

- Oceli s obsahem chromu asi 14 až 18 %

Tato skupina ocelí je nejrozšířenější mezi feritickými ocelmi. Mají vyšší obsah chromu, a jsou proto odolnější. Jejich vlastnosti jsou podobné některým austenitickým ocelím. Proto se v některých aplikacích používají jako náhrada za austenitické oceli. Nejčastěji se používají na výrobu zařízení uvnitř budov. Jako hlavní výrobky mohou zmínit bubny praček, různé vnitřní panely, součásti v myčkách nádobí, kuchyňské potřeby, hrnce a pánve.

- Oceli s obsahem chromu asi 14 až 18 % stabilizované titanem nebo niobem

Tyto oceli v porovnání s předchozí skupinou mají lepší svařitelnost a tvařitelnost. Používají se na kuchyňské výlevky, výměňkové trubky v cukrovarech, energetice, dále na výfukové systémy a svařované díly domácích praček.

[1,13]

V následující tabulce tab. 2.1 můžeme vidět přehled chemického složení feritických korozivzdorných ocelí.

tab. 2.1 Přehled chemického složení feritických korozivzdorných ocelí [14]

Označení		Chemické složení v hmotnostních %							
Značkou	číslem	C Max	Si Max	Mn Max	P Max	S Max	Cr	Ti	Mo
X3CrTi17	1.4510	0,05	1,00	1,00	0,040	0,030	16,0 18,0	4 x (C+N) + 0,15 max. 0,80	
X6Cr13	1.4000	0,06	1,00	1,00	0,040	0,030	12,0 14,0		
X6Cr17	1.4016	0,06	1,00	1,00	0,040	0,030	16,0 18,0		
X6CrMoS17	1.4105	0,08	1,50	1,50	0,040	0,15 0,35	16,0 18,0		0,20 0,60
X6CrMo17-1	1.4113	0,08	1,00	1,00	0,040	0,030	16,0 18,0		0,90 1,40

## 2.2 Martenzitické korozivzdorné oceli

Tyto oceli obsahují asi 12 až 18 % chromu a více než 0,08 až 1 % uhlíku. Tyto oceli s obsahem uhlíku nad 0,20 % jsou těžce svařitelné. Oceli o tomto složení mají austenitickou strukturu, ale pokud je rychle ochladíme (zakalíme), získáme martenzitickou strukturu. Austenitizační teploty leží v rozmezí 950 až 1050 °C v závislosti na chemickém složení oceli. Vytvrzování těchto ocelí je možné díky vysokému množství legujících prvků a může probíhat pomaleji oproti ocelím nelegovaným. Je možné je ochlazovat jak ve vodě, oleji, ale i na vzduchu. Oceli mohou být také precipitačně vytvrzené a zpevněné legováním mědi, titanem, niobem, hliníkem nebo molybdenem při obsahu uhlíku do 0,1 %. V zušlechťeném stavu je možné dosáhnout vysokých hodnot pevnosti. Pro některé aplikace je nutné dosahovat vysokých tvrdostí. Například skalpely pro medicínské účely musí být korozivzdorné, ale potřebují dosahovat i vysoké tvrdosti. Tvrdost ocelí je vyšší v závislosti na zvyšujícím se uhlíku. Tato závislost je dána v tabulce tab. 2.2. [13]

tab. 2.2 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost martenzitických korozivzdorných ocelí, kalených a popouštěných [13]

Obsah C v hmotnostních %	Tvrdost HRC
0,10	40
0,15	46
0,20	50
0,25	53
0,40	56
0,70	58
1,00	60

Pokud použijeme jako legující prvek nikl, vznikají niklové martenzitické oceli. Tyto oceli mají obsah uhlíku maximálně do 0,06 % a obsah niklu se pohybuje v rozmezí 3 až 6 %. U těchto typů ocelí nikl velmi ovlivňuje aktivitu uhlíku. Schopnost zakalení zůstává zachována a neprojevují se účinky vyššího obsahu uhlíku, jako je vysoká tvrdost a vylučování uhlíku za vzniků karbidů. Odolnost proti korozi se zvyšuje legováním molybdenem. V závislosti na tvaru výrobku se martenzitické oceli dodávají v žíhaném nebo zušlechťeném stavu. Výrobky, dodávané ve stavu žíhaném na měkko (jako za studena a za tepla válcovaný pás a jeho dělením vyráběné plechy), mohou být zpracovávány tvarováním za tepla nebo za studena (např. ohýbáním, ražením, lisováním, tažením) dříve, než se provede zušlechťení. Jako zušlechťování se používá kalení a následné popouštění, které snižuje pevnost, ale zvyšuje tažnost. [13]

Nedávno byly rozvíjeny i nízkouhlíkaté typy martenzitických korozivzdorných ocelí, kterým se říká supermartenzitické oceli. Jejich složení je 11 až 13 % chromu, 2 až 6 % niklu, 0 až 3 % molybdenu a maximálně 0,03 % uhlíku a dusíku. Tyto oceli mají vysokou pevnost a současně dobrou rázovou houževnatost a svařitelnost. [7,13]

Předpokladem pro dostatečnou korozní odolnost je také vhodná úprava povrchu, jakého se dosahuje následným mořením nebo jemným broušením a leštěním. [7,13]

Tato skupina ocelí nachází použití v mnoha oblastech, kde se vyžaduje vysoká odolnost proti opotřebení a trvanlivost břitu. [13,16]

Martenzitické korozivzdorné oceli se používají na výrobu chirurgických a zubolékařských nástrojů, drátů, pružin, čepelí, spojovacích a úchytných prvků, ozubených kol a kuličkových ložisek. Také se z nich vyrábí vodní turbíny a parní a plynové turbíny pro petrochemický průmysl. [13,16]

V následující tabulce tab. 2.3 je přehledně znázorněno chemické složení martenzitických korozivzdorných ocelí.

tab. 2.3 Přehled chemického složení martenzitických korozivzdorných ocelí [1]

Označení		Chemické složení v hmotnostních %									ekvivalent ČNS
Značkou	číslem	C Max	Si Max	Mn Max	P Max	S Max	Cr	Mo	Ni	Cu	
GX12Cr12	1.4011	0,15	1,00	1,00	0,035	0,025	11,50 13,50	max. 0,50	max. 1,00	-	422905
GX7CrNiMo12-1	1.4008	0,10	1,00	1,00	0,035	0,025	12,00 13,50	0,20 0,50	1,00 2,00	-	422904
GX4CrNi13-4	1.4617	0,06	1,00	1,00	0,035	0,025	12,00 13,50	max. 0,70	3,50 5,00	-	422960
GX4CrNiMo16-5-1	1.4405	0,06	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	0,70 1,50	4,00 6,00		
Gx4CrNiMo16-5-2	1.4411	0,06	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	1,50 2,00	4,00 6,00		
GX5CrNi16-4*	1.4525	0,07	0,80	1,00	0,035	0,025	15,00 17,00	max. 0,80	3,50 5,50	2,50 4,00	

*v oceli GX5CrNi16-4 je omezen obsah N na max. 0,05 % a obsah (Nb + Ta) max. 0,35 %*

### **2.3 Austenitické korozivzdorné oceli**

Austenitické korozivzdorné chrom-niklové oceli, obsahující méně než 0,1 % uhlíku, 16 až 22 % chromu, 8 až 40 % niklu, 0 až 5 % molybdenu, a popřípadě dále dusík, titan, niob, měď nebo křemík. Austenitické oceli mají velice dobrou kombinaci zpracovatelnosti, mechanických vlastností a korozivzdornosti. Austenitické struktury lze dosáhnout pomocí legování austenitotvornými prvky jako jsou nikl, mangan, uhlík a dusík. Tyto oceli jsou vhodné pro mnoho použití a jsou nejvýznamnější skupinou korozivzdorných ocelí, hlavně pro své výhodné vlastnosti při nízkých teplotách. Důležitou vlastností těchto ocelí je jejich nemagnetičnost. [1,13]

Nejdůležitější vlastností je právě korozní odolnost, která se se zvyšujícím množstvím legujících prvků zvyšuje. Ke zvýšení korozní odolnosti u těchto druhů ocelí napomáhají hlavně prvky chrom a molybden. Austenitické oceli mají velkou výhodu. Tou je velmi dobrá korozní odolnost vůči roztokům solí, masu a krvi a dalším vlivům (např. voda, pára, mechanické drhnutí, detergenty, alkalické roztoky, organická rozpouštědla, kyselina dusičná). Stejně jako u feritických korozivzdorných ocelí je nutné i zde dosáhnout jemnozrnné struktury, abychom dosáhli dobrých technologických vlastností. Toho můžeme dosáhnout pomocí přísady molybdenu, titanu, zirkonu, niobu, tantalu, nebo způsobem zpracování kontilití, minimalizace lící teploty. Konečné tepelné zpracování se skládá z rozpouštěcího žhání při teplotách 1000 až 1150 °C. Následně po rozpouštěcím žhání následuje ochlazení ve vodě nebo na vzduchu. Austenitické oceli nejsou kalitelné. [1,8,13]

V některých oblastech použití je nutné například zvýšit mez průtažnosti, což je možné dosáhnout tvářením za studena. Při této operaci je nutné si dávat pozor, a to z důvodu, že může docházet k doplňkové tvorbě deformačního martenzitu. Další možnost je zpevňování tuhého roztoku. Toho můžeme dosáhnout pomocí uhlíku nebo dusíku. Avšak legování pomocí uhlíku z korozně chemických důvodů neděláme. Legování dusíkem má na druhou stranu výhodu, že se se zlepšováním pevnosti zároveň zlepšuje i korozní odolnost. Přesným legováním je možné dosáhnout hodnoty  $R_{p0,2}$  až na hodnoty 400 N/mm. [13,16]

Austenitických ocelí se vyrábí mnoho značek, ale dělí se do tří základních skupin.

- chrom-niklové oceli s 0,01–0,15 % uhlíku, 12–25 % chromu, 8–38 % niklu, s případnými dalšími legujícími prvky - dusík, molybden, měď, křemík a stabilizované titanem a niobem;
- chrom-mangan-niklové s 0,02–0,15 % uhlíku, 12–22 % chromu, 5–12 % manganu, 3–8 % niklu, s případnými dalšími legujícími prvky - dusík, molybden a měď, stabilizované titanem a niobem;



- chrom-manganové s 0,02–0,08 % uhlíku, 10–18 % chromu, 14–25 % manganu, 3–8 % niklu, s případnými dalšími legujícími prvky - dusík, molybden a měď, stabilizované titanem a niobem.

Austenitické oceli mají i vysokou hodnotu poměrného prodloužení. Poměrné prodloužení je téměř dvakrát větší než u ocelí feritických. Toto vede k dobré tvařitelnosti za studena. S tím je spojena vysoká hlubokotažnost nebo schopnost přetahování a ohýbání. Velmi důležitý je význam rázové zkoušky při nízkých teplotách, jak je vidět na obr. 2.3. Z tohoto důvodu je možné používat nerezavějící za studena tažené oceli až do teplot  $-269^{\circ}\text{C}$ . [13]

Tyto oceli mají velice širokou oblast použití. Používají se na různé přístroje a zařízení pro domácnost, na nádobí a zařízení vývařoven, v chemickém, papírenském a potravinářském průmyslu nebo při výrobě nápojů a ve farmaceutickém průmyslu. Velmi důležitou oblastí je offshore, kde jsou zařízení vystavena mořské vodě a hlavně chloridům. [13,16]

Další důležité oceli jsou oceli super-austenitické, které byly vyvinuty pro určité speciální podmínky. Oceli mají zvýšený obsah chromu a molybdenu a vyšší obsahem niklu a dusíku a mají zcela austenitickou strukturu. Mají vynikající odolnost proti korozi v agresivních prostředích. Tyto oceli jsou používány jako žáruvzdorné. [1,13]

V následujících tabulkách můžeme vidět přehled chemického složení austenitických korozivzdorných ocelí (tab. 2.4) a plně austenitických korozivzdorných ocelí (tab. 2.5).

tab. 2.4 Přehled chemického složení austenitických korozivzdorných ocelí [1]

Označení		Chemické složení v hmotnostních %									ekvivalent ČNS*
Značkou	číslem	C Max	Si Max	Mn Max	P Max	S Max	Cr	Mo	Ni	N max.	
GX2CrNi19-11	1.4309	0,03	1,50	2,00	0,035	0,025	18,0 20,0	-	9,0 12,0	0,20	
GX5CrNi19-10	1.4308	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	-	8,0 11,0		422931
GX2CrNiMo19-11-2	1.4409	0,03	1,50	1,50	0,035	0,025	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0	0,20	
GX5CrNiMo19-11-2	1.4408	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0		422942
GX5CrNiMoNb19-11-3	1.4581	0,07	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	2,00 2,50	9,0 12,0		
GX2CrNiMoN17-13-4	1.4446	0,03	1,50	1,50	0,040	0,030	18,0 20,0	4,00 4,50	12,5 14,5	0,12 0,22	

\*ekvivalenty ve starší ČNS dovolují vyšší obsah uhlíku, \*\*Oceli jsou stabilizované  $\%Nb = 8 \cdot [\%C]$  až 1 %

tab. 2.5 Přehled chemického složení plně austenitických korozivzdorných ocelí [1]

Označení		Chemické složení v hmotnostních %									
Značkou	číslem	C Max	Si Max	Mn Max	P Max	S Max	Cr	Mo	Ni	N	Cu
GX2NiCrMo28-20-2	1.4458	0,030	1,00	2,00	0,035	0,025	19,0 22,0	2,00 2,50	26,0 30,0	max. 0,20	max. 2,00
Gx4NiCrCuMo30-20-4	1.4527	0,060	1,50	1,50	0,040	0,030	19,0 22,0	2,00 3,00	27,5 30,5	-	3,00 4,00
GX2NiCrMoCu25-20-5	1.4584	0,025	1,00	2,00	0,035	0,020	19,0 21,0	4,00 5,00	24,0 26,0	max. 0,20	1,00 3,00
GX2NiCrMoN25-20-5	1.4416	0,030	1,00	1,00	0,035	0,020	19,0 21,0	4,50 5,50	24,0 26,0	0,12 0,20	-
GX2NiCrMoCuN29-25-5	1.4587	0,030	1,00	2,00	0,035	0,025	24,0 26,0	4,00 5,00	28,0 30,0	0,15 0,25	2,00 3,00
GX2NiCrMoCuN25-20-6	1.4588	0,025	1,00	2,00	0,035	0,020	19,0 21,0	6,00 7,00	24,0 26,0	0,10 0,25	0,50 1,50
GX2NiCrMoCuN20-18-6	1.4593	0,025	1,00	1,20	0,035	0,010	19,5 20,5	6,00 7,00	17,5 19,5	0,18 0,24	0,50 1,50

## 2.4 Austeniticko – feritické (duplexní) korozivzdorné oceli

Vysokolegované austeniticko - feritické oceli mají vysoký obsah chromu a obsahují v matici ferit a austenit. Toho je dosaženo pomocí správného legování pomocí chromu a niklu a dalších prvků. Tyto oceli se také nazývají duplexní korozivzdorné oceli. Duplexní materiály mají vysokou pevnost v tahu oproti ocelím austenitickým a dosahují velmi vysoké odolnosti vůči korozi. Tyto oceli obsahují 21 až 28 % chromu, 3,5 až 8 % niklu, 0,1 až 4,5 molybdenu a 0,05 až 0,35 % dusíku. Dále mohou být legované mědí a wolframem. [1,10,18]

Obsah feritu se v těchto ocelích pohybuje při pokojové teplotě přibližně mezi 30 až 50 %. Toho se dosahuje nastavením vhodného podílu austenitotvorných a feritotvorných prvků, především chromem a niklem, ale také tepelným zpracováním. Vytvořením dvoufázového rozhraní lze dosáhnout jemnějšího zrna. Tyto oceli dosahují dobré svařitelnosti, dostatečné houževnatosti (horší než u austenitických a lepší než u feritických ocelí) a zvýšení odolnosti nejenom vůči korozi pod napětím. Mohou být legovány molybdenem, mědí nebo dusíkem. Tímto legováním se dosahuje vysoké odolnosti vůči anorganickým kyselinám (sírová, fosforečná), některým organickým kyselinám, vůči mořské vodě a prostředí obsahujících chloridové ionty. Mají též velkou odolnost vůči mezikrystalové korozi, bodové a šterbinové korozi a především vůči koroznímu praskání. [1]

Tyto oceli nejsou kalitelné. Důvodem je vysoký podíl feritu ve struktuře podobně jako u feritické korozivzdorné oceli. V oblasti kritických teplot dochází po delším setrvání ke křehnutí. Poměrná obrobitelnost je obecně velmi špatná, v důsledku vysokých hodnot meze kluzu a meze pevnosti v tahu. Vyšší podíl feritu, nad 60%, přispívá ke zvýšení obrobitelnosti. Při obrábění vznikají pevné třísky a může docházet k jejich zasekávání a k nárůstu hodnot řezných sil. Při obrábění vzniká velké množství tepla, což může mít za následek plastickou deformaci a velmi rychlé opotřebení břitů ve tvaru žlábků. Vhodné je použití malého úhlu nastavení břitů, což pomáhá předejít vzniku opotřebení ve tvaru vrubu a tvorbě otřepů. Zásadní význam má stabilita upnutí nástroje a obrobku. [1,22]

Duplexní oceli můžeme rozdělit do následujících skupin:

- nízkolegované molybdenem – tyto oceli mají nízký obsah molybdenu, a proto se používají jako náhrada za austenitické oceli v prostředích, kde se vyžaduje odolnost vůči koroznímu praskání
- středně legované molybdenem – tyto oceli mají vyšší obsah molybdenu a používají se v chemickém průmyslu a při výstavě těžebních plošin
- vysokolegované molybdenem – tyto oceli mají zvýšený obsah chromu, molybdenu a wolframu, a používají se v silně korozním prostředí

Austeniticko – feritické oceli se používají pro výrobu zařízení pro chemický a potravinářský průmysl, konstrukce, medicínskou techniku, papírenský průmysl, odsolovací zařízení a zařízení na zpracování celulózy. V dnešní době se často používají na mostní konstrukce. Mají vyšší korozní odolnost vůči austenitickým ocelím a je třeba zdůraznit, že mají velice dobrou odolnost vůči napětové korozi vyvolané chloridy. Proto se používají pro zařízení vystavená účinkům kyselin a chlóru. Často se také využívají pro zařízení určená pro pobřežní těžbu ropy a plynu. Používají se pro exponované součásti v leteckém a kosmickém průmyslu a výrobu nástrojů na protlačování hliníku a lisování plastů a gumy. Některé méně legované varianty (levnější) duplexních ocelí se používají na nádrže a spojovací prvky ve stavebnictví. [13]

V poslední době byly vyvinuty takzvané super duplexní oceli s ještě lepší odolností vůči korozi. Tyto oceli obsahují asi 25 % chromu, 7 % niklu, 3,5 % molybdenu a zvýšený obsah dusíku, a ještě některé další legující prvky. Super duplexní oceli na rozdíl od ocelí duplexních nemají poměr austenitu a feritu přibližně 50 : 50. Tyto oceli mají větší PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), který charakterizuje odolnost proti korozi. [13,15,16]

PREN je měřítkem odolnosti proti relativní důlkové korozi u korozivzdorných ocelí v korozním prostředí obsahující chloridy. Tato odolnost je dána především obsahem legujících prvků. Největší vliv na PREN mají prvky chrom, molybden a dusík. Vzorec, který kvantifikuje toto číslo je následující [21]:

$$PREN = \%Cr + 3,3 * \%Mo + 16 * \%N \quad (2.3)$$

Pokud má ocel hodnotu PREM vyšší než 32, pak se považuje za korozně odolnou vůči mořské vodě. U duplexních ocelí by hodnota PREM měla být vyšší než 40. Čím je hodnota PREM vyšší, tím je ocel odolnější.

V následující tabulce tab. 2.6 je zpracován přehled chemického složení austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí. [21]

tab. 2.6 Přehled chemického složení plně Austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí [1].

Označení		Chemické složení v hmotnostních %									
Značkou	Číslem	C Max	Si Max	Mn Max	P Max	S Max	Cr	Mo	Ni	N	Cu
GX6CrNiN26-7	1.434 7	0,080	1,50	1,50	0,035	0,020	25,0 27,0	-	5,5 7,5	0,10 0,20	-
GX2CrNiMoN22-5-3	1.447 0	0,030	1,00	2,00	0,035	0,025	21,0 23,0	2,50 3,50	4,5 6,5	0,12 0,20	-
GX2CrNiMoN25-6-3	1.446 8	0,030	1,00	2,00	0,035	0,025	24,5 26,5	2,50 3,50	5,5 7,5	0,12 0,25	-
GX2CrNiMoCuN25-6-3-3	1.451 7	0,030	1,00	1,50	0,035	0,025	24,5 26,5	2,50 3,50	5,5 7,5	0,12 0,22	2,75 3,50
GX2CrNiMoN25-7-3*	1.441 7	0,030	1,00	1,50	0,030	0,020	24,0 26,0	3,00 4,00	6,0 8,5	0,15 0,25	max. 1,00
GX2CrNiMoN26-7-4	1.446 9	0,030	1,00	1,00	0,035	0,025	25,0 27,0	3,00 5,00	6,0 8,5	0,12 0,22	max. 1,30

\*ocel obsahuje navíc max. 1,00 % W

### 3 VÝROBA VYSOKOLEGOVANÝCH KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

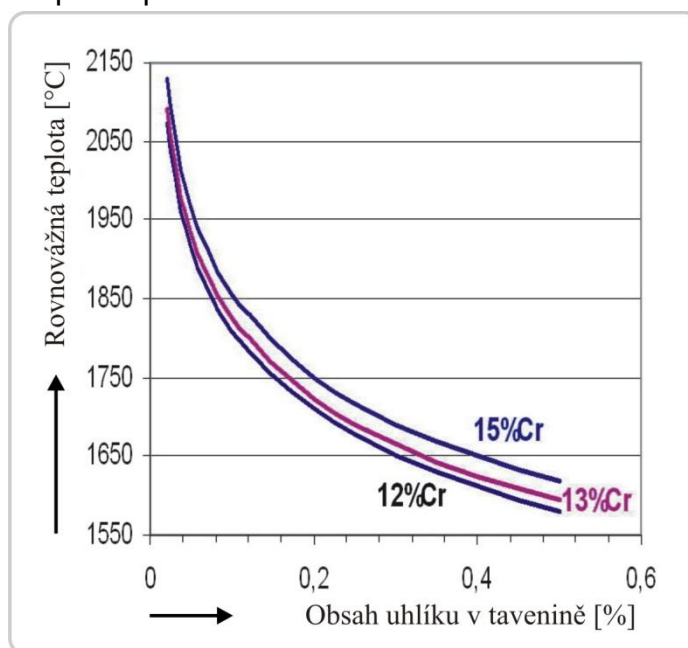
Pro výrobu korozivzdorných ocelí se používá několik typů tavících agregátů. Podstatnou věcí je použít již na začátku tavení vsázku, která bude odpovídat konečnému složení. Nejčastěji se používá elektrická oblouková pec (EOP), dále se používá elektrická indukční pec (EIP). V dnešní době se ve slévárnách s výhodou používají metody sekundární metalurgie. Tyto metody snižují cenu tekutého kovu a společně s použitím elektrické obloukové pece můžou i snížit celkové výrobní časy. Sekundární metalurgie je pojem, který popisuje mnoho postupů. Při použití sekundární metalurgie probíhají jednotlivé reakce, jako například hluboké odsíření nebo oduhličení taveniny, teplotní a chemická homogenizace a různé další reakce. Elektrická indukční pec může být využita společně s vakuovým agregátem k snížení obsahů uhlíku a k větší chemické čistotě. Další možností je tavit z velmi čisté vsázky, tento postup je ale velmi finančně nákladný. [1,10]

### 3.1 Výroba na elektrické obloukové peci

V začátcích výroby korozivzdorných ocelí se využívalo tavení v elektrických obloukových pecích a indukčních. Tyto oceli se tavily na obsah uhlíku do 0,12 %, ale ve většině produkce se dosáhlo obsahu uhlíku do 0,07 až 0,08 %. [1]

V minulosti se tavelo v několika periodách. První perioda je oxidační a prvky, jako jsou křemík a chrom, se spalují a přechází do strusky. Po roztavení ocelového vrátu se snížil obsah uhlíku pomocí železné rudy na obsah 0,02 %, Tento postup se již se dnes nepoužívá, místo toho se v dnešní době injektuje kyslík do lázně tryskami. Následně se vytáhly elektrody a odstranila struska, jak nejlépe to šlo. Poté následovalo redukční období, kdy se struska, která byla bohatá na oxidy železa, nahradila struskou z vápna. Přidalo se potřebné množství ferosilicia, páleného vápna a kazivce a zvýšila se teplota tak, aby se dobře roztavilo požadované množství nízkouhlíkatého ferochromu, který lázeň zchladí. Chrom se přidává až poté, co se tavenina zbaví oxidů chromu. Množství ferochromu se zaváželo postupně ve dvou až třech dávkách. Velkou nevýhodou je to, že je nutné tavit ze vsázky bez chromu. Další problémem je tavení na grafitových elektrodách, které lehce nauhličují lázeň. Lázeň bylo potřeba pořádně zamíchat a bylo nutné udržovat stále tekutou strusku a přidávat do ní ferosilicium, pálené vápno a kazivec. Po přidání dostatečného množství ferochromu se odebral vzorek na analýzu. Poté se dolegovalo a bylo dosaženo licí teploty. [1,10]

Velkého pokroku bylo dosaženo, když se začalo tavení na elektrické obloukové peci intenzifikovat. Toho se dosáhlo pomocí dmýchání čistého kyslíku do taveniny. Po tomto zlepšení bylo možno tavit už ze vsázky, která obsahovala chrom podle požadovaného množství uhlíku na konci tavení. [11]



obr. 3.1 Vliv různých obsahů chromu na oduhličení v EOP[16].

Princip postupu dmýchání je následující. Po ukončení tavení se začne tryskou vhánět do taveniny kyslík, který zvýší teplotu lázně na 1900 až 2000 °C což je náročné na vyzdívku a záleží, jestli to pec vydrží. Při těchto teplotách začíná oxidovat uhlík a už neoxiduje chrom, jak můžeme vidět na obr. 3.1. Při těchto teplotách dochází k přednostní oxidaci uhlíku na rozdíl od teplot 1600 °C, kdy se přednostně oxiduje chrom. Je nutné dosáhnout těchto vysokých teplot rychle, aby nám zůstal co největší obsah chromu v tavenině. Obsah uhlíku na konci dmýchání se pohybuje v rozmezí 0,05 až 0,08 %. Čím nižší je obsah uhlíku v tavenině, tím více se oxiduje chrom. Po ukončení dmýchání je možné taveninu dolegovat velmi čistým ferochromem s nízkým obsahem uhlíku. [16,18]

Nevýhodou tohoto postupu je velká spotřeba vyzdívky z důvodu vysokých teplot, omezení obsahu chromu ve vsázce na 10 až 16 % kvůli obsahu uhlíku a velký obsah chromu, který přejde do strusky, a také složité chlazení lázně. Těmto nevýhodám je možné se vyhnout, pokud využijeme postupů sekundární metalurgie. [1,10]

### **3.2 Výroba na elektrické indukční peci**

Hlavní výhodou elektrických indukčních pecí je možnost zásobování automatických formovacích linek. Pro tento účel jsou elektrické indukční pece nenahraditelné agregáty. Tavba běžně vychází ekonomicky i tehdy, když je hmotnost vsázky menší než jedna tuna. Ve slévárnách přesného lití je běžné, když se taví vsázka o hmotnostech menších než 100 kg. [16]

Elektrické indukční pece kelímkové mají mnoho výhod oproti pecím elektrickým obloukovým:

- Při výrobě odlitků lze zásobovat formovnu téměř plynule tekutým kovem, pokud se ve slévárně vykytuje více indukčních pecí.
- Během tavení dochází k chemické a teplotní homogenizaci
- Obvykle se v ocelích nachází méně vodíku a dusíku
- Během tavby nedochází k nauhličování kovu, což je pro výrobu korozivzdorných ocelí velmi výhodné.
- Ve slévárně je možné zavést elektrickou indukční pec velmi rychle.
- Nižší náklady jsou dány nižší spotřebou energie a nižšími propaly železa i legujících prvků
- Nižší náklady na investici
- Ekologicky je výhodou nižší hlučnost, nižší vznik exhalací a menší vznik pevných odpadů [16]

Při tavení korozivzdorných ocelí na elektrické indukční peci se snažíme dosáhnout co nejnižší obsah uhlíku, a to pod 0,03 %. Kdysi se vyrábělo na kyselých výduskách a zde docházelo mezi taveninou a žárovzdorninou k reakci mezi chromem a křemíkem. Dnes se již kyselé výdusky nepoužívají. Při nižších teplotách chrom a křemík spolu reagují velmi málo, ale při teplotě odpichu (asi 1650 °C) už chrom a křemík reaguje za vzniku oxidu chromitého, a proto s ním musíme počítat. Z tohoto důvodu ohříváme tavbu až těsně před odpichem a ihned odléváme do pánve. [1,7,16]

Vsázka se při výrobě korozivzdorné oceli nejčastěji skládá z vratu, nízkouhlíkatého odpadu a feroslitin na dolegování. Při výpočtu vsázky musíme počítat s propalem jednotlivých prvků. Využití niklu a molybdenu bývá obvykle 100 %. U titanu je tomu naopak a počítáme u přetavování vratu propal 100 %. U chromu se počítá s celkovým snížením obsahu chromu oproti vypočtenému o 1 až 2%. Měli bychom používat do vsázky maximálně 60 % vratu, protože větší obsah vratu může být příčinou bublin. Přetavováním vratu se také zvyšuje obsah křemíku, fosforu, uhlíku, dusíku a vodíku v tavenině. [16,18]

Při tavení na zásaditých a vysocehlinitanových EIP nedochází k reakci mezi křemíkem a chromem. Tyto vyzdívky jsou stabilnější. Oceli vyrobené na těchto vyzdívkách mají obvykle nižší aktivitu kyslíku a vyšší houževnatost. To je dáno tím, že reakce mezi výduskou a kovem je zanedbatelná a s tím je spojen i menší propal chromu a manganu. Zde se  $\text{SiO}_2$  nevyskytuje, a proto se ukazuje křemík jako silnější dezoxidovalo. Na těchto vyzdívkách je využití chromu 95 % a využití titanu až 50 %. Oxidy z korozivzdorných ocelí se usazují na stěnách kelímku a postupně zmenšují jeho průměr. Pokud na kelímku tavíme jen tyto typy oceli, pak po několika desítkách taveb se může zmenšit průměr tak, že je nutné jej vybourat. [16,18]

### **3.3 Vakuové indukční pece**

V dnešní se stále více složitých odlitků odlévá ve vakuu metodou přesného lití. Nejčastěji se takto odlévají žárovevné slitiny niklu, které jsou legované hliníkem a titanem. Dále se zvětšuje objem odlévaných slitin na bázi železa a kobaltu. U těchto speciálních slitin je tavení a odlévání ve vakuu nezbytností. Tavení ve vakuových pecích má řadu výhod. Kov je při vakuování podroben hlubokému odplynění, kov je dokonale dezoxidován díky vakuu a díky promíchávání lázně se lázeň homogenizuje. Takto zpracovaná ocel obsahuje velmi malý obsah nekovových vměstků. Ve vakuové peci se nejčastěji jen přetavuje, nebo se může tavit, podle typu pece. Ve vakuových indukčních pecích je možno tavit kov libovolného chemického složení.

Nevýhodou je jen kontakt taveniny se žárovzdorninou v kelímku. V některých případech to může vést ke kontaminaci taveniny. [2,3]

V současné době se vakuové indukční pece používají hlavně k odlévání ingotů, které následně slouží k přetavování jako vsázka pro přesné lití, dále na odlévání při přesném lití a na tavení ingotů pro tváření. [2]

Další možností jsou vakuové indukční pece s vzduchotěsným víkem. Tyto pece slouží k přetavování a dolegování taveniny. Používají se pro odlévání odlitků do forem vyrobených z běžných formovacích směsí (ST). Hlavní výhodou tohoto zařízení jsou investiční náklady, které počítají s náklady na indukční pec plus náklady na vakuové pumpy. Vakuovaný prostor ve vakuové indukční peci je nejmenší ze všech ocelářských agregátů pro zpracování oceli ve vakuu. Dochází u nich ke snižování obsahu plynů a k snižování obsahu uhlíku. Tato pec je univerzální a lze ji po odklopení víka používat jako běžnou indukční pec. [2,3]

Ukázku indukční pece již instalované v areálu budovy C1 na FSI – VUT Brno je možno vidět na obrázku obr. 3.2.



obr. 3.2 Elektrická indukční pec na FSI VUT-Brno

### **3.4 Výroba s využitím sekundární metalurgie**

Sekundární metalurgie, která se označuje jako metalurgie pánvová nebo metalurgie mimopecní, se začala rozvíjet od 50. let minulého století. V současné době se některý z typů těchto postupů vyskytuje téměř ve všech hutních ocelárnách. Často je použití typu sekundární metalurgie vázáno na



sortiment výroby jednotlivé slévárny. Jejich pořizovací náklady jsou značné, a proto se vyplatí jen při vyšší roční produkci, nebo při výrobě kovů z drahých materiálů. [1,4,17]

Předností sekundární metalurgie je mimo jiné přenesení redukčního údobí z pece do pánve. Tím se zvýší výrobnost tavicího agregátu a vytvoří se lepší podmínky pro dezoxidaci a odsíření. Tavení probíhá následně se zařízením sekundární metalurgie. Při tavení dochází k roztavení vsázky, oduhličení a odfosfoření. [1,4,7]

V peci se zadržuje oxidační struska a v pánvi vytvoříme novou syntetickou strusku s nízkým obsahem oxidů železa. Vyzdívka pánve proto nepřichází do styku s oxidační struskou nebo kovem s vysokou aktivitou kyslíku. Na rozdíl od vyzdívky pece je vyzdívka pánve pro kov jen malým zdrojem kyslíku a kyslík přechází z vyzdívky pánve do oceli až po hluboké dezoxidaci. Během sekundární metalurgie je běžně dmýchán do taveniny inertní plyn, aby docházelo k homogenizaci a urychlení tavení kovu se struskou. Při pochodech sekundární metalurgie je možné dosáhnout hluboké dezoxidace, odsíření, při vakuování je možné snížit obsah vodíku a dusíku a u výroby korozivzdorných ocelí oxidačně vakuovými pochody je možné dosáhnout hlubokého oduhličení oceli. [1,4,8]

Ve své práci se budu zabývat pouze metodami sekundární metalurgie, které slouží k oduhličení oceli. Jedná se o tyto metody:

- AOD
- CLU
- VD
- VOD
- VAD
- RH

### ***3.5 Sekundární metalurgie při atmosférickém tlaku***

Postupy sekundární metalurgie, které se provádějí za atmosférického tlaku, jsou prováděny buď v pánvi, nebo v konvertoru. V této práci se budu zabývat pouze těmi, které se používají v konvertoru a to hlavně AOD a CLU procesem. V těchto procesech se nevyužívá energie zvenčí, ale ohřev kovu je umožněn díky exotermickým reakcím, které zde probíhají.

#### **3.5.1 AOD**

Až do sedmdesátých let minulého století se korozivzdorné oceli vyráběly pomocí elektrické obloukové pece. S příchodem foukání kyslíku do taveniny se technologie výroby korozivzdorných ocelí změnila. Vzdušný kyslík poté mohl být

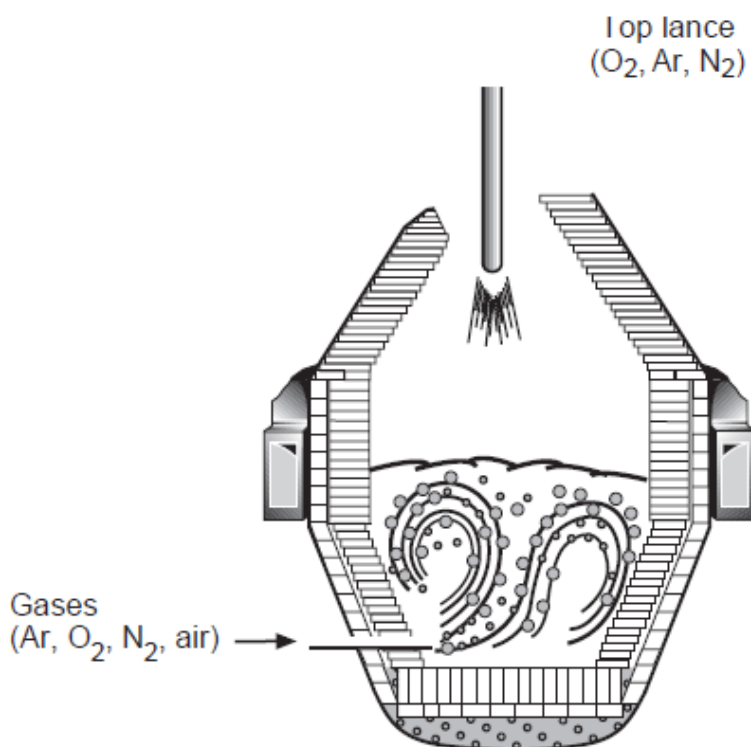
použit pro lepší oduhličení ocelí. Tato technologie měla i své nevýhody. Hlavní nevýhoda byla, že s rychlejší oxidací uhlíku byla spojena i oxidace chromu do strusky. To potřebovalo dobře definovat dobu redukce, ve kterém se ferosilicium použilo k redukci chromu ze strusky. [10]

V šedesátých letech minulého století mnoho laboratoří ve Spojených státech prováděly experimenty za účelem zjištění termochemických reakcí u korozivzdorných ocelí. [23]

Jedna z těchto prací byla od Krivskyho, který studoval závislost mezi uhlíkem a chromem a teplotou. Jeho experiment byl foukání kyslíku do chromové taveniny. Zjistil, že pokud bude s kyslíkem foukat i argon, bude se teplota lépe ovládat, a také může dosahovat nižších obsahů uhlíku bez nadměrné oxidace chromu. [10]

Vývojem této technologie vytvořil nový levnější postup výroby ocelí. Technologie AOD (Argon Oxygen Decarburization) byla velká revoluce ve výrobě ocelí. Velmi výrazně se snížila cena korozivzdorných ocelí. Ocel se zpracovává v samostatném konvertoru za atmosférického tlaku. Používá se elektrická oblouková pec k roztavení oceli, která se následně v AOD zpracovává. Zde se mohl použít i ferochrom s vyšším obsahem uhlíku. Oxidační a redukční období se provádí velice rychle a produktivita se velmi zvýšila. Tento proces se velice rychle rozšířil mezi výrobce korozivzdorných ocelí. [10]

Schéma AOD konvertoru můžete vidět na obrázku obr. 3.3.



obr. 3.3 Schéma AOD konvertoru [10]

Tento typ sekundární metalurgie je jedním z nejjednodušších. Nejčastěji se do oceli dmýchá argon, ale můžeme dmýchat i dusík či oxid uhličitý. Tyto plyny můžeme za daných podmínek považovat za inertní. [1,10]

Pochod AOD se používá pro oduhličení vysokolegovaných korozivzdorných ocelí pro dosažení velice nízkého uhlíku pod 0,03 % při využití chromu ze vsázky až 95 % a při vysokém stupni odsíření až 95 %. Při dmýhání kyslíku dochází k exotermickým reakcím, které většinou pokryjí teplotní ztráty, a proto není nutné taveninu přehřívat. Principem je společné dmýhání argonu a kyslíku za snížení parciálního tlaku oxidu uhelnatého. Toto snížení parciálního tlaku oxidu uhelnatého v plynné fázi vede ke snížení obsahu uhlíku v tavenině, protože parciální tlak oxidu uhelnatého je v rovnováze s taveninou. [1,17]

Postup výroby je následující: Vsázku nejprve roztavíme v elektrické obloukové peci, kde je obsah uhlíku po roztavení asi 1 %. V závislosti na jeho obsahu musíme zkorigovat odpichovou teplotu. Tavbu přelijeme do transportní pánve a následně ji přelijeme do konvertoru. Průběh tavby můžeme rozdělit na období oxidační a období redukční. V období oxidace probíhá oduhličení. Na počátku v období oxidačním dmýháme větší množství kyslíku vůči argonu a to v poměru  $O_2 : Ar = 3:1$  nebo je možné dmýchat pouze čistý kyslík. Toto období trvá obvykle 30 až 40 minut a během této doby se lázeň ohřívá z důvodu exotermických reakcí. Mezi hlavní zdroje tepla patří hlavně oxidace uhlíku a křemíku. Pokud dojde k překročení teploty lázně nad 1650 °C, je možno k zchlazení lázně přidávat ocelový odpad nebo feroslitiny. Spolu s tím, jak se v tavenině snižuje obsah uhlíku, snižujeme obsah foukaného kyslíku a přidáváme argon. Na závěr se dmýchá už pouze čistý argon a zbytek uhlíku dezoxiduje v tavenině oxidy chromu. Teplota na konci dmýhání je dána teplem přivedeným z exotermických reakcí a teplem spotřebovaným na ohřev plynů odcházejících z konvertoru, krytí tepelných ztrát konvertoru, ohřev a roztavení přísad a ohřev roztavené oceli. [1,9,10]

Obsah uhlíku je odvozen od obsahu oxidu uhelnatého, který odchází z konvertoru. Obsah vodíku a dusíku je o třetinu až polovinu nižší než při běžné technologii v elektrické obloukové peci. Tyto obsahy bývají přibližně u vodíku 2 až 3 ppm a u dusíku 65 ppm u nelegované oceli. [1,4,9]

V redukčním období se do lázně dmýchá pouze argon. Na začátku se na strusku přidá ferosilicium popřípadě silikochrom. Je potřeba snížit obsah kyslíku a síry a to je možné při použití rafiačních strusek. Pomocí dmýhání argonu dochází k homogenizaci lázně, a proto je možné provést konečné dolegování na výsledné chemické složení. Pomocí dmýhání argonu lze i dobře řídit odpichovou teplotu. Pokud chceme legovat ocel dusíkem tak místo argonu můžeme dmýchat dusík. [4,9,10]

Oceli, které jsou vyrobeny v AOD konvertoru, mají nízký obsah vodíku, dusíku, síry u nelegovaných ocelí, také uhlíku a vyšší čistotu. S nízkým

obsahem síry je u velkých odlitků spojeno snížení makrosegregací. U korozivzdorných ocelí je možné dosáhnout nízkého obsahu uhlíku až pod 0,02 %. U této technologie je výhodou, že všechny postupy probíhají v relativně jednoduchém zařízení a nemusí se stavět vakuové stanice. Podobně jako AOD konvertor pracuje i technologie ASM konvertor (Argon Secondary Metalurgy) nebo KCB-S (Krupp Combinet Blowing Stainless). Tyto konvertory se liší pouze jiným přivedením argonu a kyslíku do lázně. [1,4,10]

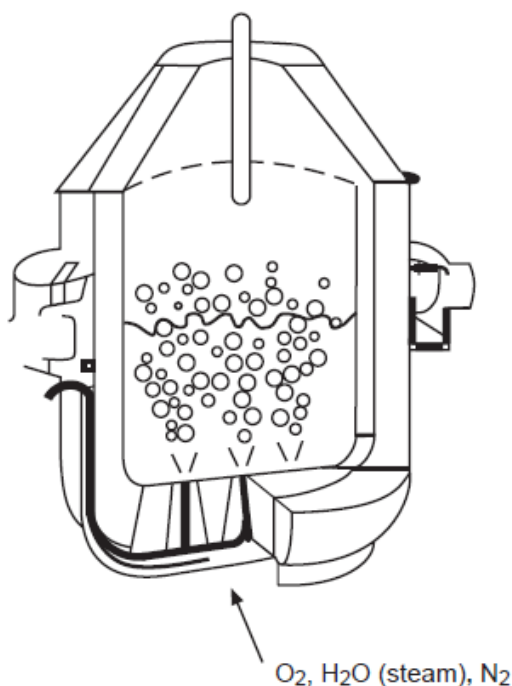
### 3.5.2 CLU

Pochod CLU (dle závodu Creusot Loire ve Francii a Udelholmu ve Švédsku) je velice podobný pochodu AOD. Tento duplexní pochod je určen k oduhličení vysokolegovaných chromových a chromniklových ocelí. První konvertor byl postaven v Udelholmu, který dnes patří Avesta-Sheffield Stainless Co. [9,10]

Postup je podobný a začíná roztavením vsázky v elektrické obloukové peci. Rafinace lázně a oduhličení dále probíhá v konvertoru. Do konvertoru se tryskami, které jsou umístěné u dna pánve, dmýchá směs kyslíku a vodní páry. Na začátku je obsah uhlíku asi 1 % a podobně jako u AOD konvertoru se první dmýchá čistý kyslík. Jakmile se dosáhne obsahu 0,8 %, pak se postupně začíná přidávat vodní pára, která se při styku s taveninou rozkládá na kyslík a vodík. Vodík snižuje parciální tlak oxidu uhelnatého a tím se snižuje propal chromu a napomáhá se tak většímu oduhličení. Využití chromu ze vsázky bývá obvykle okolo 98 %. Vodní pára napomáhá snižování teploty lázně podobně jako přidání oceli v AOD konvertoru., a proto teplota nepřesahuje teplotu 1680 °C. S tím je spojena dobrá životnost vyzdívky konvertoru. Problém je nasycení oceli vodíkem. Z tohoto důvodu je nutné na konci dmýchat pouze čistý argon, aby se obsah vodíku snížil. [10,17]

Redukční období v sobě zahrnuje dolegování a řízení teploty odpichu a homogenizace lázně pomocí dmýchání argonu. Je zde možné i odsíření u nelegovaných ocelí.

CLU proces se používá podobně jako AOD proces, a to hlavně k výrobě vysokolegovaných korozivzdorných ocelí. Tento proces má jako hlavní výhodu nižší náklady na plynné médium a také vyšší životnost vyzdívky. [1,9,10]



obr. 3.4 Schéma konvertoru CLU [10]

### 3.6 Sekundární metalurgie za použití vakua

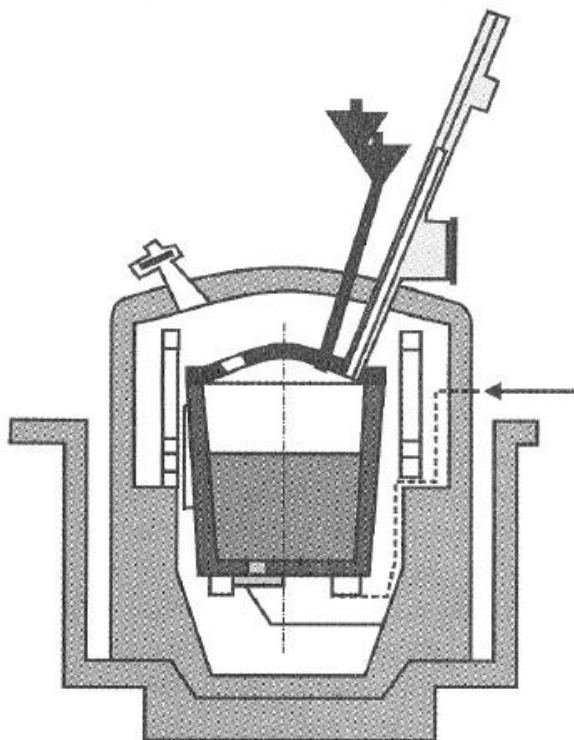
Použití vakua při výrobě oceli je velice výhodné, souhrnně se tyto technologie využívající vakuum nazývají vakuová metalurgie. Vakuová metalurgie umožňuje snížit obsah uhlíku na jednotky ppm. To je dáno snížením celkového tlaku nad taveninou. S tím je spojeno i to, že uhlík ve vakuu dokáže redukovat většinu oxidů a kyslík odstranit z oceli ve formě plynného oxidu uhelnatého. Pomocí vakuové metalurgie lze vyrobit oceli s velice dobrou oxidickou čistotou a s nízkým obsahem vodíku a dusíku. Tyto pochody lze realizovat v pánvi, která je umístěná ve vakuovacím prostoru (kesonu), v hermeticky uzavřené pánvi nebo v konvertoru. Některé postupy umožňují ohřev taveniny. Některé postupy umožňují zde i velice dobře odsířit a dosahovat velice nízkých obsahů vodíku a dusíku. Mezi postupy, které toto umožňují, patří proces VOD, VAD, ASEA-SKF nebo RH proces. [1,7]

#### 3.6.1 VD

Pochod VD (Vacuum Degasing) patří mezi nejstarší technologie zpracování oceli za sníženého tlaku. Zde se kov v pánvi zaváže do vakuového zařízení (kesonu) a po zavezení do kesonu se hermetickým víkem zavře a při omezeném průtoku argonu dojde k snížení tlaku v kesonu. Ocel se během

procesu udržuje za tlaku 2 až 4 kPa, popřípadě nižším a celý proces obvykle trvá do 15 minut. Snížení tlaku nad hladinou vede k zvýšení aktivity uhlíku vůči kyslíku a začíná uhlíková reakce mezi kyslíkem rozpuštěným v tavenině nebo kyslíkem obsaženým v oxidických vměstcích a uhlíkem. Dochází k hluboké dezoxidaci a k snížení vodíku a dusíku. K tomuto dochází z toho důvodu, že vznikající oxid uhelnatý snižuje parciální tlak vodíku a dusíku v tavenině. Při sníženém tlaku a vyšší teplotě je možné uhlíkem vyredukovat i mnohem stabilnější oxidy, které bývají v tavenině rozptýleny jako vměstky. Tímto se zvyšuje oxidická čistota oceli. Vždy se snažíme zvýšit účinnost celého procesu. Účinnost se zvyšuje dmýcháním argonu spodem, čímž vytvoříme větší plochu, kde probíhá oduhličovací reakce. Tímto se celá tavba homogenizuje a umožňuje lepší odplynění oceli. Po dezoxidaci je možné taveninu dolegovat a to se provádí ze zásobníků, které se nacházejí nad kesonem a vkládají se přes speciální zvon. [1,9]

Při výrobě vysokolegovaných korozivzdorných ocelí je možné touto technologií dosáhnout velice nízkého obsahu uhlíku, a to až pod 0,03 %. K dosažení tak nízkého obsahu uhlíku je nutné používat kyslík, a tedy VOD technologii. Je možné i dobře odsířit a to až pod 0,001 % obsahu. Toto je umožněno dobrou dezoxidací. Pomocí dmýchání argonu dochází k teplotní a chemické homogenizaci a zlepšuje se přechod nekovových vměstků do strusky. Proces VD neumožňuje ohřev kovu, a je proto nutné před vložením pánve do kesonu přehřát taveninu až o 150 °C. Díky procesu VD je možné dosáhnout velice dobře dezoxidovaného kovu s nízkým obsahem síry, uhlíku, vodíku a dusíku a s velice vysokým stupněm mikročistoty. Tento pochod se běžně pro výrobu vysokolegovaných ocelí dnes už nepoužívá, ale používá se pochod VOD. [1,9]



obr. 3.5 Keson pro VD technologii

### 3.6.2 VOD

Pochod VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation) využívá při vakuování i ohřevu taveniny. Tento pochod se někdy označoval jako Vakuvit. Tento proces byl vyvinut v Německu v Thyssenu mezi roky 1962 a 1967. V roce 1975 byl tento pochod instalován ve Vítkovických železárnách. Tavenina se oduhličuje pomocí dmýchaného kyslíku do pánve ve vakuovém kesonu. Kyslík se tryská do taveniny na hladinu kovu. Pochod VOD se s výhodou používá na výrobu korozivzdorných chromových a chromiklových ocelí. [1,9]

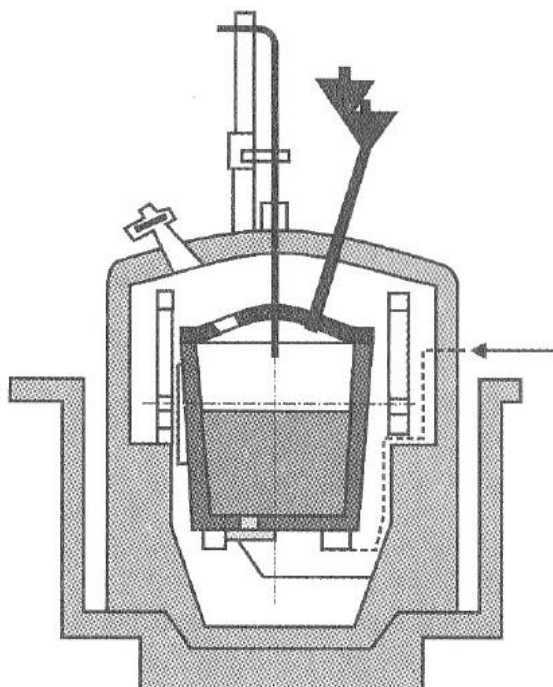
Tento pochod je duplexní a využívá k roztavení kovu elektrickou obloukovou pecí s následným dohotovením ve VOD agregátu. Během vakuování zde probíhají exotermické reakce, a proto jsou odpichové teploty u vysokolegovaných korozivzdorných ocelí pouze 1570 °C. Na začátku vakuování dosahuje uhlík obsahu běžně okolo 0,4 % a více, a následně se začíná vakuovat při tlaku v kesonu mez 2 kPa a 4 kPa. Na začátku dmýchaný kyslík oxiduje křemík a tímto procesem se zvyšuje teplota lázně. Jakmile se obsah křemíku sníží na 0,2 %, pak se začíná oxidovat uhlík. [1,17]

Při takzvaném kritickém obsahu uhlíku, který je asi 0,04 až 0,1 %, se přestává dmýchat kyslík, protože se snižuje oduhličovací rychlost. Tato hodnota kritického obsahu uhlíku je závislá na teplotě, intenzitě dmýchání kyslíku, intenzitě promíchávání taveniny a na tlaku v kesonu. Následně dojde ke snížení tlaku až pod 100 Pa a při dmýchání argonu a míchání lázně, dojde k snížení

obsahu uhlíku. Toto je dáno vysokou aktivitou kyslíku v tavenině i ve strusce. Tímto je dosaženo obsahu uhlíku až pod 0,01 % a zároveň dochází k dezoxidaci taveniny. Je možné snížit obsah vodíku a dusíku během oxidace až o 70 % a zároveň je využití chromu větší než 95 %. [1,17]

Následně probíhá redukční období a s ním je spojena dezoxidace oceli. Tavenina se následně může dolegovat. Je možno dosáhnout obsahu síry až pod 0,002 %. [1,8,9]

Při použití VOD se dosahuje nízkého propalu chromu, pracuje se při nízké teplotě a obsah celkového uhlíku na konci procesu je nízký. Ocel má vysokou oxidickou čistotu a je možné použít levnější ferochrom s vyšším obsahem uhlíku. [1,8,17]



obr. 3.6 Schéma VOD zařízení [1]

### 3.6.3 VAD

VAD pochod (Vacuum Arc Degasing) je kombinovaný pochod, který umožňuje při vakuování také ohřívat taveninu elektrickým obloukem. Tento pochod po výrobní a metalurgické stránce je velmi podobný pochodu VOD. U tohoto pochodu dosahujeme vysoké čistoty jak sulfidické, tak oxidické a také je možno velice přesně řídit aktivitu kyslíku. Tímto procesem lze dosáhnout velice nízkých obsahů vodíku a dusíku. Další výhodou je samotný ohřev taveniny, takže pro ohřev nemusíme spoléhat pouze na exotermické reakce. Velice dobře se u zařízení VAD kontroluje odpichová teplota. [1]



### 3.6.4 RH

RH (Rührstal Heraeus) je označení technologie vakuového odplynění a oduhličení oběžným (cirkulačním) způsobem. U této technologie se využívá k odplynění vakuová komora. Do sacího hrdla se dmýchá inertní plyn, který se v hrdle smíchá s taveninou a dopraví směs do vakuovací komory. V komoře se tavenina odplyní a oduhličí za předpokladu, že se dmýchá kyslík. Tento inertní plyn udržuje taveninu v turbulentním stavu, který umožňuje uvolňování plynů a oduhličení z jednotlivých kapiček kovu. Po odplynění je odváděná odplyněná ocel vedena výstupní trubicí zpět do pánve. Průběh tohoto procesu je nepřetržitý. Před ponořením sací i výstupní trubice do lázně je nutné je obě zakrýt plechem aby do sací komory nevnikla struska. Pochodu RH se používá pro vakuování velkých objemů kovu. Může se pochodu RH využívat jak ve spojení s pávní, nebo přímo v peci s odnímatelným víkem. Odplynění a oduhličení se nejčastěji používá pro použití u nelegovaných nebo nízkolegovaných ocelí. Kvůli své velké kapacitě se v malých ocelárnách nepoužívá. Modifikace metody RH dnes už namoderních zařízeních spočívá v přidání ohřevu pomocí elektrického odporového příhřevu ve vakuové komoře. Další modifikace pak umožňují také oxidační vakuování RH-O. [9,17]

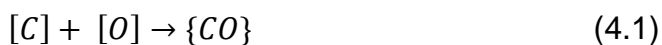
## 4 ODUHLIČENÍ A ODPLYNĚNÍ TAVENINY

### 4.1 Uhlíková reakce

Hloubka vakua velmi ovlivňuje rovnováhu uhlíku a kyslíku. Za předpokladu hlubokého vakua je možné dosáhnout velice nízkých obsahů uhlíku a kyslíku. Tyto dva pochody se nazývají dezoxidace a dekarbonizace. Při výrobě slitin železa s vysokými obsahy chromu, je často pro dosažení lepší korozní odolnosti nutné dosáhnout nízkých obsahů uhlíku.

Při uhlíkové reakci vzniká plyn oxid uhelnatý, který je nerozpustný v tavenině. Tento plyn se následně odsává z prostoru nad taveninou a nedochází ke kontaminaci taveniny kovovými vměstkami, jako je tomu u ostatních dezoxidovadel. To vede k horším mechanickým vlastnostem a může docházet k mezikrystalické korozi. [3,4]

Proces dezoxidace má dále pozitivní vliv na odplynění taveniny, protože se v bublinách oxidu uhelnatého nachází nulový parciální tlak plynu. S tím je spojeno snižování obsahů vodíku, dusíku a vyplouvání nekovových vměstků. Při uhlíkové reakci dochází k promíchávání taveniny a tím k její homogenizaci. Uhlíkovou reakce můžeme vidět v rovnici 4.1. [4]



Dezoxidace taveniny uhlíkem ve vakuu závisí zejména na dvou faktorech. Jsou to teplota a parciální tlak plynné fáze CO a obsah uhlíku. Čím je tento tlak

nižší, čím nižší aktivita kyslíku se nachází v rovnováze s danou koncentrací, resp. aktivitou uhlíku. [4]

Rovnovážná konstanta je dána tímto výrazem

$$K = \frac{P_{CO}}{a_C a_O} \quad (4.2)$$

V procesu výroby a použití kovu obecně dochází k dvěma významným dějům. K oxidaci, což je slučování kovů s kyslíkem za vzniku oxidů, a k redukci, která vzniká působením redukčního činidla a dochází k rozkladu kovů, takže samo činidlo oxiduje. Na redukci je založeno například získávání surového železa z rud. [19]

Afinitu chemické reakce určuje velikost Gibbsovy energie. Gibbsova energie vyjadřuje schopnost látek vstupovat do reakce. Velikost Gibbsovy energie je za konstantního tlaku a konstantní teploty záporná ( $-\Delta G$ ). [1,19]

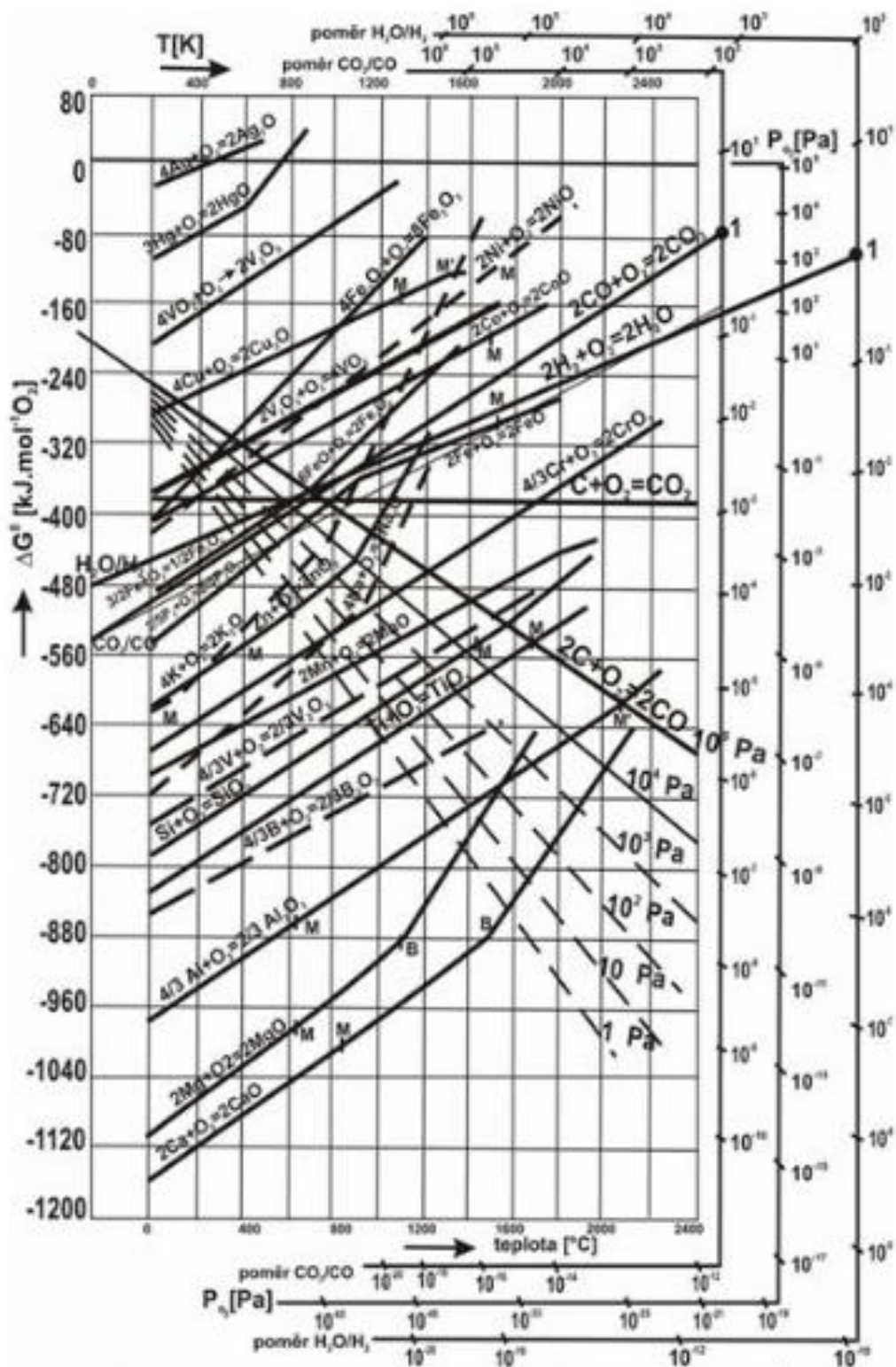
Pro oduhličení za vakua je nejdůležitější reakce uhlíku s kyslíkem. Tato reakce na rozdíl od všech ostatních důležitých reakcí, které se při tavení oceli uplatňují, je charakteristická tím, že se zvyšující se teplotou nebo snižujícím se tlakem se hodnota  $\Delta G$  snižuje. Velikost Gibbsovy energie pro rovnici 4.1 můžeme vidět ve vzorci 4.3. [16]

$$\Delta G = -19972 - 40,98 \cdot T \quad (4.3)$$

Velikost Gibbsovy energie mezi teplotami 1000 až 2000 K v [J/mol]

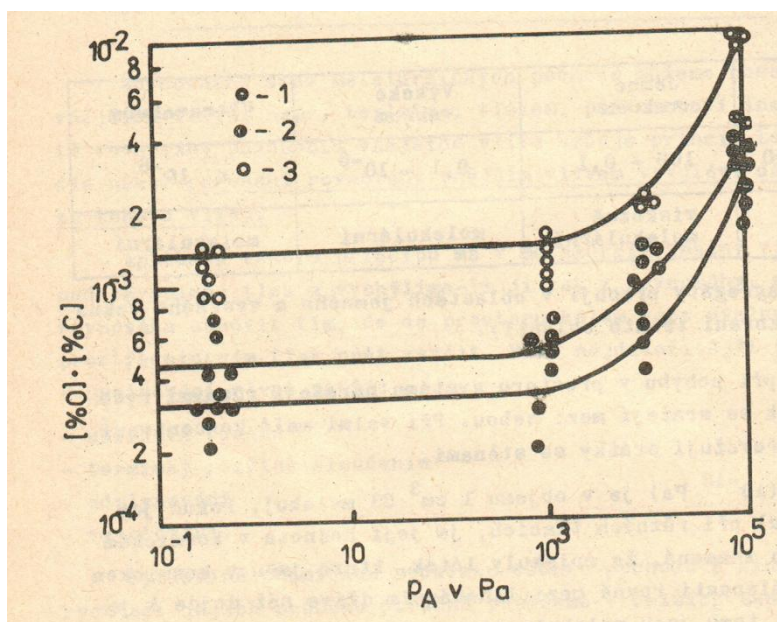
Teplotní závislost Gibbsovy energie pro různé reakce mezi kyslíkem a vybranými prvky vyjadřuje Ellinghamův diagram. Pomocí něho můžeme vidět, že snížit obsah uhlíku v oceli je uskutečnitelné dvěma možnými způsoby. Jedním z nich je zvýšení teploty, aby docházelo pouze k oxidaci uhlíku a nedocházelo k oxidaci jiných legujících prvků, jako například chromu, který chceme, aby zůstal v tavenině. Tato technologie je náročná na vyzdívku pece a je potřeba, aby byla teplota zvýšena v co nejkratším čase. Druhou možností je, abychom snížili tlak v peci. Pomocí této metody je možné dostatečně oduhličit taveninu už při teplotě 1600°C. Na této technologii fungují všechny vakuové oduhličovací pochody.

Ellinghamův diagram můžeme vidět na obrázku obr. 4.1. [1,16,20].



obr.4.1 Ellinghamův diagram teplotní závislosti Gibbsovy energie pro vznik oxidů kovů [19]

Vliv tlaku atmosféry  $p_A$  na součin  $[\%C] \cdot [\%O]$  ukazuje obr. 4.1 pro slitiny Fe – Cr s různým obsahem Cr. Na obrázku je vidět, že snížení tlaku v rozmezí  $10^5$ - $10^3$  Pa zvyšuje dezoxidační schopnost uhlíku. Při dalším snižování tlaku se uhlík jako dezoxidovalo neuplatňuje. Jeho dezoxidační účinek je velice malý. Tato experimentálně prokázaná skutečnost se může vysvětlit pomocí kinetických zvláštností, které se uplatňují při vylučování oxidu uhelnatého z taveniny. [4]



obr. 4.2 Závislost součinu  $[\%C] \cdot [\%O]$  na tlaku ve slitinách Fe s 5 % Cr-1, s 15 % Cr-2 a s 30 % Cr-3 [3]

Kromě procesu, který probíhá v povrchové vrstvě taveniny, kde je desorpce molekul CO do atmosféry bezprostřední, je nutné, aby se v celém objemu taveniny tvořily bubliny CO. Tyto bubliny vyplouvají k rozhraní taveniny a atmosféry. Dezoxidační schopnost uhlíku je dána tlakem CO v bublinách. Tlak v bublinách CO větší než parciální tlak CO v plynné fázi nad taveninou: [3]

$$P_{CO} = P_A + h\rho g + \frac{2\sigma}{r} \quad (4.4)$$

V průběhu vyplouvání bubliny se její poloměr zvětšuje a tlak v bublině klesá. Nejnižší hodnota tlaku je ve chvíli, kdy se bublina dotkne hladiny. Zde platí  $h = r$ . Kritická hodnota poloměru  $r$ , u kterého platí minimální tlak v bublině u hladiny lázně lze stanovit z podmínky lokální extrém funkce. [3]

$$P_{CO} = P_A + r\rho g + \frac{2\sigma}{r} \quad (4.5)$$

$$r\rho g = \frac{2\sigma}{r} \quad (4.6)$$

$$r^2 = \frac{2\sigma}{\rho g} \quad (4.7)$$

$$r_K = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}} \quad (4.8)$$

Minimální tak v bublině je pak roven

$$P_{comin} = P_A + 2\sqrt{2\sigma\rho g} \quad (4.9)$$

Pro ocel platí

$$2\sqrt{2\sigma\rho g} = 900 \text{ Pa} \quad (4.10)$$

Z této rovnice lze vysvětlit, proč při poklesu tlaku atmosféry pod 1000 Pa ve vakuovém zařízení přestává rovnováha uhlíkové reakce záviset na tlaku. Při hodnotě 1000 Pa je hodnota obou členů vztahu 4.10 srovnatelná. Klesne-li tlak  $P_A$  pod uvedenou hodnotu, která určuje minimální tlak v bublině CO, tak už nemá snižování tlaku vliv na uhlíkovou reakci při homogenní nukleaci. Pro heterogenní nukleaci může reakce probíhat i při nižších tlacích. [3]

Při větším nebo menším poloměru bubliny než je  $r_K$  je tlak v bublině vždy větší. Pokud předpokládáme, že oduhličení probíhá v celém objemu taveniny, tak nemůže být rovnovážný tlak taveniny nikdy menší než  $P_{comin}$ . [2,3]

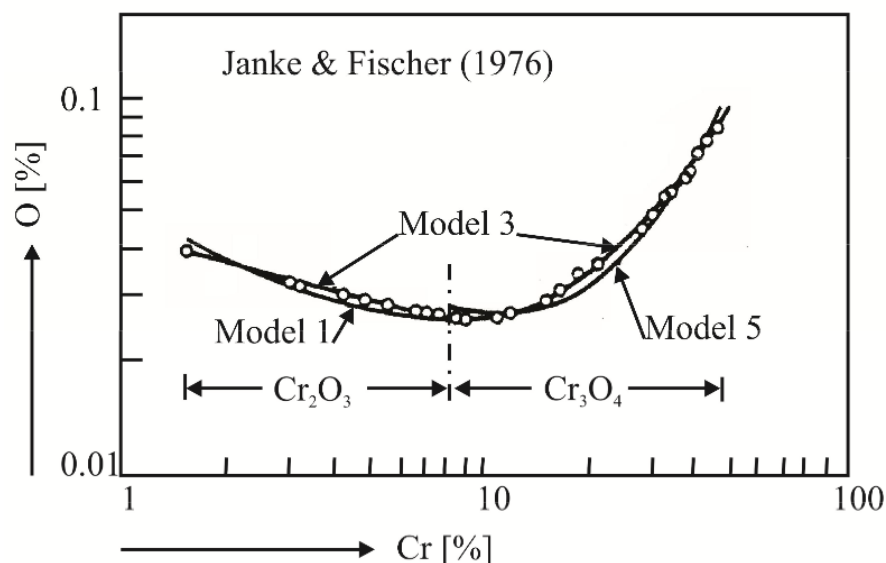
Nejčastěji mohou bublinky CO vznikat na povrchu žárovzdorniny na stěnách kelímků, pánví nebo na nekovových vměstcích. Z důvodu reaktivnosti s žárovzdorninami je omezena dezoxidace. Uhlík při styku s žárovzdorninou rozkládá vyzdívku a dochází k přechodu kyslíku do taveniny. Současně se zvětšuje podíl vyredukovaného kovu v tavenině a zmenšuje se vyzdívka. Další možností je dmýchání argonu, kde bubliny CO mohou přecházet do bublin argonu. [2,3]

Tavenina s rozpuštěným uhlíkem rozrušuje vyzdívky méně termodynamicky stabilní. Méně stabilní oxidy jsou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pokud se tyto oxidy v žárovzdorninách nacházejí jako volné oxidy, tak jsou pro vakuovou metalurgii nevhodné. Vhodné jsou například oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . [3]

## 4.2 Oduhličení vysokolegovaných ocelí

Během oxidace kovu pro výrobu vysokolegovaných ocelí se první oxiduje nejprve chrom a až poté při vyšších teplotách dochází k oxidaci uhlíku. Při oxidaci chromu se tvoří oxidy, které závisí na obsahu chromu v lázni. Do obsahu přibližně 9 % se tvoří oxidy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a při větším obsahu se tvoří oxidy  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Závislost mezi obsahem chromu v železe a obsahem kyslíku je uvedena

na obrázku obr. 4.2. Tento diagram ukazuje oblasti vzniku jednotlivých oxidů při teplotě 1600 °C. [1,4,16]



obr. 4.3 Rozpustnost kyslíku v tavenině Fe-Cr v rovnováze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  při 1600 °C [9]

Pro případ termodynamické rovnováhy a obsah chromu do 9 hmotnostních procent lze oxidaci uhlíku a chromu popsat rovnicemi 4.12 a 4.14 s jejich tabelovanými hodnotami standardní volné entalpie v rovnicích 4.13 a 4.15. Jejich sečtením dostaneme vztah 4.17, který vyjadřuje redukci oxidu uhelnatého chromem. Pro vyšší obsah chromu je tento vztah dostatečně přesný, a proto se využívá i při vyšším obsahu chromu. [16]

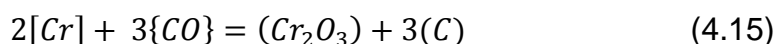


$$\Delta G_1 = -821\,899 + 356,92 \cdot T \quad (4.12)$$



$$\Delta G_2 = 3 \cdot (19\,972 - 40,98 \cdot T) \quad (4.14)$$

Pro součet těchto dvou rovnic pak platí:



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + 3 \cdot \Delta G_2 = -761\,983 + 476,86 \cdot T \quad (4.16)$$

A poté můžeme rovnovážnou konstantu vyjádřit vztahem:

$$\ln K = \ln \frac{a_{Cr_2O_3} a_{[C]}^3}{a_{[Cr]}^2 a_{(CO)}^3} \quad (4.17)$$

Při oxidaci tavenin s vysokým obsahem chromu jsou strusky nasyceny oxidy chromu a jejich aktivitu můžeme považovat za rovnou jedné. Při oxidaci za atmosférického tlaku vznikají bubliny oxidu uhelnatého, které mají tlak rovný tlaku atmosféry. V okamžiku, kdy opouští lázeň, má tlak rovný atmosférickému. [1,12]

Proto můžeme předchozí vztah zjednodušit na vztah:

$$\ln K = \ln \frac{a_{[C]}^3}{a_{[Cr]}^2} = -\frac{\Delta G^3}{RT} = \frac{91650,6}{T} - 57,72 \quad (4.18)$$

V případě, že neuvažujeme, že chrom s uhlíkem netvoří ideální roztok, je nutné, abychom aktivity chromu a uhlíku vyjádřili pomocí aktivitních koeficientů.

$$a_{[C]} = f_C * [\%C] \quad (4.19)$$

$$a_{[Cr]} = f_{Cr} * [\%Cr] \quad (4.20)$$

Aktivitní koeficienty se poté mohou vypočítat ze vztahu

$$f_C = e_C^C [C] * e_{Cr}^{Cr} [Cr] \quad (4.21)$$

$$f_{Cr} = e_{Cr}^{Cr} [Cr] * e_C^C [C] \quad (4.22)$$

Pokud oxidujeme čistě chromové korozivzdorné oceli, je možné vliv ostatních prvků zanedbat. A toto můžeme učinit buď z důvodu malých obsahů v tavenině, nebo kvůli nízkým hodnotám interakčních koeficientů. Pokud oxidujeme korozivzdorné oceli s vysokým obsahem niklu nebo molybdenu, pak musíme do aktivitních koeficientů tento vliv zohlednit a do výpočtu přidat. Jejich vliv na oduhličení je velmi významný. Pokud roste obsah niklu, poté se buď zvětšuje propal chromu, nebo se dosahuje nižšího obsahu uhlíku. Tento jev je dán tím, že nikl zvyšuje aktivitu uhlíku a snižuje aktivitu chromu, což je dáno interakčními koeficienty. Vliv molybdenu je opačný - snižuje aktivitu uhlíku a zvyšuje aktivitu chromu. [12,16]

tab.4.1 Hodnoty interakčních koeficientů pro výpočty v soustavách Fe-Cr-Ni-Mo

$e_C^C$	$e_{Cr}^{Cr}$	$e_C^{Cr}$	$e_{Cr}^C$	$e_C^{Ni}$	$e_C^{Mn}$	$e_C^{Si}$	$e_C^{Mo}$	$e_C^{Cu}$	$e_{Cr}^{Ni}$	$e_{Cr}^{Mn}$
0,14	-0,0003	-0,024	-0,103	0,012	-0,012	0,08	-0,008	0,016	-	0,004

Dle rovnice 4.18 závisí hodnota rovnovážné konstanty na aktivitě oxidu uhelnatého v plynné směsi v rovnováze s taveninou. Při nízkém tlaku nad taveninou nebo při vysokých teplotách, které při výrobě vysokolegovaných ocelí využíváme, lze předpokládat, že tato směs plynů chová jako směs ideálních plynů. V takovém případě lze vyjádřit aktivitu oxidu uhelnatého pro konstantní teplotu takto:

$$a_{CO} = \frac{\%V_{CO}}{100} * P \quad (4.23)$$

Jak vidíme z tohoto vztahu, aktivitu můžeme snížit buď snížením koncentrace plynné směsi, nebo snížením celkového tlaku. [12]

Snížení koncentrace plynné směsi se využívá při dmýchání inertního plynu (argonu) a kyslíku do taveniny. Poměr mezi kyslíkem a argonem se řídí podle obsahu uhlíku v tavenině. Teplo, které se potřebuje při tepelných ztrátách, se dodává pomocí exotermických reakcí.

Druhou možností je snížení tlaku. Touto metodou se zabývá celá vakuová metalurgie. Příklady jsou popsány v předchozí kapitole č. 2. [16]

### 4.3 Rozpouštění kyslíku v oceli

V kapitole uhlíková reakce byl vysvětlen vznik uhlíkových bublin a reakce mezi uhlíkem a kyslíkem. V tavenině probíhá rozpouštění kyslíku podle reakce 4.25 a tento kyslík je poté zdrojem pro uhlíkovou reakci. [4]



Pro tuto rovnici pak platí tato rovnice rovnováhy:

$$K_O = \frac{a_O}{(P_{O_2})^{1/2}} = \frac{f_{O^*}[O]}{(P_{O_2})^{1/2}} \quad (4.25)$$

Kde:  $a_O$  je aktivita kyslíku v roztaveném železe  
 $P_{O_2}$  je relativní parciální tlak kyslíku v atmosféře  
 $f_O$  je aktivitní součinitel kyslíku  
 $O$  je obsah kyslíku v železe



Přibližně do obsahu 0,1 % kyslíku se tavenina Fe–O chová podle Sievertsova zákona, a proto je hodnota aktivního součinitele  $f_O$  rovna 1. Pro vyšší koncentrace kyslíku musíme hodnotu  $f_O$  spočítat. Pro teplotu 1600 °C platí následující rovnice: [4]

$$\log f_O = -0,2 * [O] \quad (4.26)$$

Druhou možností, jak počítat tuto hodnotu, je z poměrů parciálních tlaků páry a vodíku v atmosféře.

$$f_O = \frac{a_O}{[O]} = 1 - (2,51 - 1,19 * 10^{-3} * T) * \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 \quad (4.27)$$

Kde:  $T$  je teplota v K

$P_{H_2O}$  je parciální tlak vodní páry v atmosféře

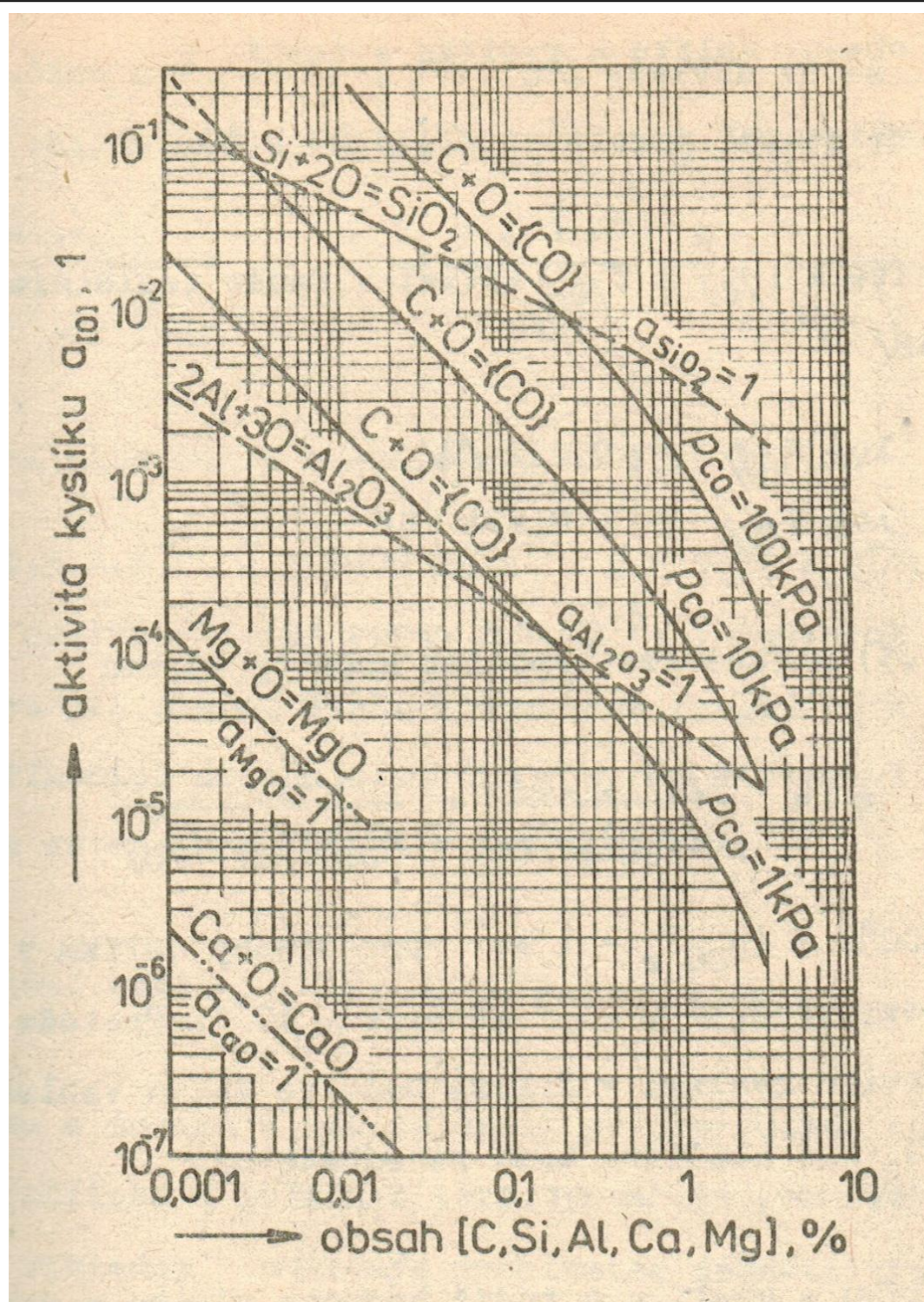
$P_{H_2}$  je parciální tlak vodíku v atmosféře

Závislost rovnovážné konstanty, která určuje reakci rozpouštění plynného kyslíku v čistém železe v závislosti na teplotě, ukazují vztahy podle Banya nebo vztah podle Elliota: [4]

$$\log K_O = \frac{5832}{T} + 0,356 \quad (4.28)$$

$$\log K_O = \frac{6120}{T} + 0,151 \quad (4.29)$$

Jelikož jsou rovnovážné parciální tlaky kyslíku v atmosféře, které odpovídají běžným obsahům kyslíku v oceli, velmi nízké, není prakticky realizovatelné pouhým vakuováním snížit obsah kyslíku v oceli. Toho si můžeme povšimnout v tabulce 4.2, která ukazuje závislost parciálního tlaku kyslíku v atmosféře na obsahu kyslíku rozpuštěného v železe při teplotě  $t = 1600$  °C. Minimální hodnoty tlaků, kterých je možno dosáhnout ve vakuových zařízeních je maximálně do  $1 * 10^{-2}$  Pa v VIP, ale v praxi dosahujeme ve vakuových zařízeních podstatně vyššího tlaku. [4]



obr. 4.3 Závislost aktivity kyslíku rozpuštěného v roztaveném železe na obsahu C, S, Al, Ca a Mg při teplotě 1600 °C [4]

tab. 4.2 Závislost obsahu kyslíku na rovnovážném tlaku kyslíku v Pa [4]

Obsah kyslíku [O] v %	Rovnovážný tlak kyslíku $P_{O_2}$ v Pa
0,01	$1,16 \cdot 10^{-6}$
0,05	$2,91 \cdot 10^{-5}$
0,10	$1,16 \cdot 10^{-4}$
0,23	$6,16 \cdot 10^{-4}$

Jak zde vidíme, nelze pomocí pouhého vakuování kyslík snížit. Při sníženém tlaku se uhlík stává dezoxidovadlem, což potřebujeme k snížení obsahu uhlíku u výroby korozivzdorných ocelí. Aktivita kyslíku v roztaveném železe je závislá na obsahu uhlíku, křemíku, hliníku, vápníku a hořčíku v kovu. Na obrázku 4.3 je ukázán diagram při 1600 °C, který toto zohledňuje. Jak vidíme, dezoxidační schopnost uhlíku za sníženého tlaku je vyšší než křemíku a hliníku, ale záleží i na koncentraci jednotlivých prvků. Tato dezoxidace může být doprovázena redukcí křemíku a hliníku ze žárovzdorniny pece. Pokud bychom do taveniny foukali kyslík, pak můžeme dosáhnout extrémně nízkých obsahů uhlíku, a to až v desítkách ppm. [4,7]

Během tavení dochází k reakci uhlíku s kyslíkem podle rovnice 4.1, která je zvrtná, a může vést ke snižování obsahu některých prvků. Za příhodných podmínek, jako je dostatečný obsah kyslíku, může vznikat i malé množství oxidu uhličitého. [4]



Teplotní závislost těchto dvou reakcí 4.1 a 4.31 v rozmezí teplot 1450 až 1700 °C vyjadřují tyto rovnice:

$$\log K_{CO} = \log \frac{P_{CO}}{a_{[C]}a_{[O]}} = \log \frac{P_{CO}}{f_{[C]}f_{[O]}[C][O]} = \frac{1160}{T} + 2,003 \quad (4.31)$$

$$\log K_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}a_{[O]}} = \frac{8718}{T} - 4,762 \quad (4.32)$$

Kde:  $a_{[C]}a_{[O]}$  jsou aktivity uhlíku a kyslíku v oceli  
 $f_{[C]}f_{[O]}$  jsou aktivitní součinitele uhlíku a kyslíku v oceli v %<sup>-1</sup>  
 $[C][O]$  jsou obsahy uhlíku a kyslíku v oceli v %  
 $P_{CO}P_{CO_2}$  jsou relativní parciální tlaky CO a CO<sub>2</sub>

Tyto aktivitní součinitele  $f_{[C]}f_{[O]}$  závisí na daném teplotním intervalu a na daném obsahu uhlíku a také ostatních prvků.

$$\log f_{[C]} = 0,298 * C \quad (4.33)$$

$$\log f_{[O]} = -0,421 * C \quad (4.34)$$

A dále můžeme vypočítat hodnotu výrazu

$$m = \frac{[C]*[O]}{P_{CO}} = \frac{1}{K_{CO}*f_{[C]}*f_{[O]}} \quad (4.35)$$

Pokud je  $P_{CO}=1$  a teplota  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  a obsahy uhlíku v železe jsou v rozmezí 0,01 až 1 %, pak počítáme, že při vakuu snižujeme tlak a s tím je spojena i nižší aktivita kyslíku v železe. Proto bude parciální tlak  $\text{CO}_2$  nad hladinou kovu zanedbatelný. Aktivita kyslíku a uhlíku jsou závislé na složení oceli. Pro korozivzdorné oceli legované chromem se jedná o rovnici: [4]

$$K_{CO} = \frac{P_{CO}}{[C]*[O]*f_{[C]}*f_{[O]}*f_{[O]}^{Cr}*f_{[C]}^{Cr}*f_{[O]}^{Ni}*f_{[C]}^{Ni}} \quad (4.36)$$

A vzhledem k předchozím rovnicím můžeme dále počítat

$$\log \frac{1}{m*f_{[C]}*f_{[O]}} = \log K_{CO} + (e_C^{Cr} + e_O^{Cr}) [Cr] + (e_C^{Ni} + e_O^{Ni}) * [Ni] \quad (4.37)$$

Na obsah uhlíku a kyslíku v oceli má výrazný vliv také to, jak hlubokého vakua dosáhneme. Minimální hodnoty součinu obsahů  $[C]$  a  $[O]$ , kdy teoreticky vznikne bublina  $\text{CO}$  v oceli z rovnic 4.36 a z rovnice minimálního tlaku

$$p = p_{min} = p_V + 2\sqrt{2\rho\sigma g} \quad (4.38)$$

A poté můžeme odvodit tyto minimální obsahy

$$[C] * [O] = \frac{P_{CO}}{K_{CO}*f_{[C]}*f_{[O]}} = \frac{p_V + 2\sqrt{2\rho\sigma g}}{p_{CO}^0} * \frac{1}{K_{CO}*f_{[C]}*f_{[O]}} \quad (4.39)$$

Kde  $p_{CO}^0$  je parciální tlak  $\text{CO}$  ve standardním stavu ( $101325\text{ Pa}$ ).

Pokud je  $p_V = 0\text{ Pa}$ ,  $\rho = 7000\text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\sigma = 1,5\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $g = 9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ,  $f_{[C]} = 1$ ,  $f_{[O]} = 1$ , a  $t = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  vychází tento součin  $2,1\cdot 10^{-5}$ . Reálně ale ustává vznik bublin  $\text{CO}$  při vyšších obsazích kyslíku a uhlíku. V mimopecních vakuových agregátech jsme schopni dosáhnout součinu  $[C] * [O]$  na minimální hodnotu  $1\cdot 10^{-4}$  a tato hodnota narůstá podle toho, jak roste obsah uhlíku. [4]

#### 4.4 Kinetika odplynění ocelí v pánvi

Ke snížení obsahů vodíku a dusíku při vakuovém odplyňování oceli v pánvi dochází především vylučováním těchto plynů z hladiny lázně a také jejich difuzí do bublin CO nebo argonu v blízkosti hladiny kovu. U kyslíku dochází také ke snížení ve formě vznikajícího oxidu uhelnatého. Ten vzniká ve dvou formách a to nukleací bublin CO v pórech vyzdívky pánve nebo na povrchu nekovových vměstků. Druhou formou je vylučování CO do plynné fáze nad hladinou fáze nebo v bublinách argonu, které jsou zde obsaženy. [1,4]

Kinetickou rovnici pro odplynění kovu hladinou lázně můžeme psát ve tvaru:

$$\ln \frac{X-X_p}{X_0-X_p} = - \frac{k_v D_X \pi \rho_k R^2}{\delta G} \quad (4.40)$$

R poloměr hladiny lázně v pánvi, [m]

G hmotnost tavby, [kg]

$k_v$  součinitel varu lázně, [l]

Součinitel varu lázně představuje teoretické zvětšení povrchu lázně odpovídající podílu vodíku a dusíku, které mohou přejít do plynných bublin pod hladinou lázně. [4]

Pokud se pozorně zadíváme na vztah (4.41), můžeme konstatovat, že odplynění lázně příznivě ovlivňuje intenzivní var nebo dmýchání inertního plynu ( $k_v$ ). Dále to jsou turbulence lázně, která má vliv na  $\delta$ , doba odplyňování nebo i vhodné rozměry pánve ( $R^2/G$ ). [4]

##### 4.4.1 Odplynění dusíku

Dusík způsobuje stárnutí oceli, s tím je spojeno zhoršení některých mechanických vlastností, zejména tažnosti a vrubové houževnatosti. U masivních odlitků může dojít ke vzniku lasturových lomů. [1]

Dusík se dostává do taveniny při tavení při atmosférickém tlaku z pecní atmosféry. U vysokolegovaných ocelí s prvky, jako jsou chrom a mangan, se zvyšuje rozpustnost dusíku v oceli a dostává se do taveniny ve vratném materiálu. Při použití organických pojiv ve formách se zvyšuje obsah dusíku a tím se zvyšuje množství bublin v odlitcích. Je důležité, aby u organických pojiv byl co nejnižší obsah dusíku, u furanových pojivových směsí by měl být obsah dusíku v desetinách procenta. [1,10]

Rozpouštění dusíku v železe má endotermický charakter a s rostoucí teplotou roste i rozpustnost dusíku v železe. Snižování rozpustnosti dusíku v železe s rostoucí teplotou může vést k vzniku nitridů  $Fe_4N$  nebo  $Fe_2N$ .

Tvorba těchto nitridů má exotermický charakter, a proto s poklesem teploty dochází k růstu rozpustnosti dusíku v železe  $\gamma$ . Tyto nitridy jsou příčinou lasturových lomů a snižují vlastnosti jako tažnost a vrubovou houževnatost. [1]

Rozpouštění dusíku lze popsat rovnicí:

$$\frac{1}{2} \{N\} = [N] \quad (4.41)$$

Rozpouštění dusíku lze popsat tím, že přísně splňuje Sievertsův zákon a vzhledem k Henrymu zákonu ho můžeme popsat vztahem:

$$[\%N] = K_N \sqrt{P_{N_2}} \quad (4.42)$$

Zde je  $P_{N_2}$  hodnota parciálního tlaku a  $K_N$  je hodnota rovnovážné konstanty rozpouštění dusíku. Hodnotu rovnovážné konstanty můžeme vyjádřit ze vztahu:

$$\log K_N = -\frac{852}{T} - 3,405 \quad (4.43)$$

Ve vysokolegovaných ocelích je rozpustnost dusíku ovlivněna i působením dalších složek. Je nutné pro koncentraci použít pro dusík Henryho aktivitu. Potom Sievertsův zákon vypadá následovně:

$$[\%N] = \frac{K_N}{f_N} \sqrt{P_{N_2}} \quad (4.44)$$

Hodnota  $f_N$  je aktivitní koeficient dusíku v oceli a určuje se pomocí tabelovaných interakčních koeficientů z tab. 4.2. Tabulka udává interakční koeficienty prvního a druhého řádu. Při výpočtu vysokolegovaných ocelí je nutné zahrnout interakční koeficienty prvního i druhého řádu a také koeficienty křížové, které vyjadřují vliv dvojice prvků na aktivitu dusíku. [1]

Ze vztahu vyplývá, že s rostoucím aktivitním koeficientem klesá maximální rovnovážná koncentrace. Toto značí, že se snižuje rozpustnost dusíku v oceli a platí to i naopak, že se snižujícím se aktivitním koeficientem se zvyšuje rozpustnost dusíku. Prvky, které snižují rozpustnost dusíku v oceli, jsou zejména uhlík a křemík. [1,20]

tab.4.2 Doporučené hodnoty interakčních koeficientů prvního a druhého řádu v soustavách Fe-N-X [1]

X	$e_N^X 10^3$	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^3$	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^3$	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^3$	$e_N^X 10^4$
Al	-28		O	50		Hf	-380		Ta	-58	8,7
As	18		P	45		La	-890		Te	70	
B	94		S	7		Mn	-20		Ti	-780	
C	130		Sb	9		Mo	-11		V	-94	
Ce	-890		Sc	-1600		N	0		W	-1,7	
Co	11		Se	6		Nb	-86	19	Y	-1110	
Cr	-42	2,5	Si	47		Ni	10		Zr	-630	
Cu	9		Sn	7							

#### 4.4.2 Odplynění vodíku

Vodík v oceli je nežádoucí prvek a způsobuje zhoršení plastických vlastností. Dále snižuje houževnatost. U ocelí na odlitky bývá příčinou bublin.

Zdrojem vodíku je pecní atmosféra, která obsahuje vodu a vodní páru, dále netěsnosti chladičů, které mohou obsah vodíku v oceli zvyšovat. Obsah vodíku se může zvyšovat i při rychlém plnění formy při odlévání. Velmi důležitým zdrojem vodíku jsou nekovové přísady jako například vápno. Po proběhnutí uhlíkové reakce se voda, která se vnese do oceli společně s vápnem, už nedá odstranit. Z tohoto důvodu by měl být obsah vody ve vápně maximálně do 1 %. [1,16]

Podobně jako u dusíku závisí obsah vodíku na pojivovém systému. Při překročení obsahu vodíku v oceli mohou v odlitcích vznikat endogenní bubliny. [1]

Rozpouštění vodíku v železe se vyznačuje přesným splňováním Sievertsova zákona a vzhledem k Henryho zákonu ho můžeme zapsat tako:

$$\frac{1}{2}\{H_2\} = [H] \quad (4.45)$$

$$[\%H] = K_H * \sqrt{P_{H_2}} \quad (4.46)$$

Zde je  $P_{H_2}$  parciální tlak vodíku v atmosféře a  $K_H$  je rovnovážná konstanta rozpouštění vodíku. Tato konstanta je dána vztahem:

$$K_H = -\frac{1783}{T} - 4,144 \quad (4.47)$$

Rozpustnost vodíku má endotermický charakter a jeho rozpustnost se s rostoucí se teplotou roste. [1]

U vysokolegovaných ocelí je rozpustnost vodíku v oceli ovlivněna působením dalších složek. Je nutné pro koncentraci použít pro vodík Henryho aktivitu. Potom Sievertsův zákon vypadá následovně: [1,8]

$$[\%N] = \frac{K_N}{f_N} \sqrt{P_{N_2}} \quad (4.48)$$

Hodnota  $f_N$  je aktivitní koeficient vodíku v oceli a určuje se pomocí tabelovaných interakčních koeficientů z tab. 4.3. Tabulka udává interakční koeficienty prvního řádu. [1]

Ze vztahu vyplývá, že s rostoucím aktivitním koeficientem klesá maximální rovnovážná koncentrace. Toto značí, že se snižuje rozpustnost vodíku v oceli a platí to i naopak, že se snižujícím se aktivitním koeficientem se zvyšuje rozpustnost vodíku. Prvky, které nejvíce snižují aktivitu vodíku v oceli, jsou ty prvky, které tvoří s vodíkem hydridy. Hydridy jsou stabilní jen pod teplotou 600 °C a při vyšších teplotách vodík žádné sloučeniny netvoří. [1]

tab.4.3 Doporučené hodnoty interakčních koeficientů prvního a druhého řádu v soustavách Fe-H-X [1]

X	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^4$	X	$e_N^X 10^4$
Al	130	H	0	Ni	0	Si	270
B	500	Hf	-27	O	57000	Sn	57
C	640	La	-180	P	110	Ta	-40
Ce	-180	Mn	-14	Pd	62	Ti	-190
Co	18	Mo	29	Rh	80	V	-74
Cr	20	N		S	80	W	80
Cu	5	Nb	-23	Sb		Y	-260
Ge	110	Na	-196	Sc	-420	Zr	-88



## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Úvod

Během této diplomové práce se řešil problém odplynění a oduhličení vysokolegovaných korozivzdorných ocelí. Celkem bylo provedeno 7 taveb. Tavilo se ve vakuové indukční peci CONSARC a vyzdívka byla použita neutrální. Po roztavení probíhalo vakuování nebo se pec se podle potřeby napouštěla dusíkem nebo argonem. Během tavby a vakuového zpracování se měřila teplota, tlak, v různých časech se odebírali vzorky na chemický rozbor a vzorky na analýzu plynů v oceli. Teplota se měřila ponorně pomocí papírových kartuší, tlak se měřil na barometru, který je umístěn na víku pece.

Tavily se vysokolegované oceli následujících značek a jejich chemické složení je uvedeno v tab. 5.1 :

- ASTM A890 Gr4A, 1.4462
- ASTM A890 Gr5A, 1.4410
- ASTM A890 Gr6A, 1.4501
- X3CrNiMo13-4, 1.4313

tab. 5.1 Chemické složení jednotlivých značek korozivzdorných ocelí

Typ oceli	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%N	%W	%Mn	%Si
ASTM 890 4A	MAX 0,03	21,0 23,5	4,5 6,5	2,5 3,5	MAX 1,00	0,1 0,3	-	-	-
ASTM 890 5A	MAX 0,03	24,0 26,0	6,0 8,0	4,0 5,0	-	0,10 0,03	-	-	-
ASTM 890 6A	MAX 0,03	24,0 26,0	6,5 8,5	3,0 4,0	0,5 1,0	0,02 0,03	0,5 1,0	-	-
X3CrNiMo13-4	MAX 0,05	12,0 14,0	3,5 4,5	0,3 0,7	-	MAX 0,2	-	MAX 1,5	MAX 0,7

Během tavení se dále používali tyto přísady na dolegování taveniny:

- FeCr003 - C=0,03 %, Si=0,94 %, P=0,003 %, S=0,0016 %, Cr=72,3 %
- FeMo - C=0,03 %, Si=0,43 %, P=0,034 %, S=0,04 %, Cr=0,034 % Mo=70,5 %
- Ni=99%
- FeSiMn – Mn=min 63 %, Si=16 – 20 %, P=0,3 %, S= 0,03 %, C=2,5 %
- FeSi – Si=63 – 68 %, C=0,05 – 0,20 %, Al=0,50 – 2,00 %, P=0,02 – 0,05 %, S=0,01 – 0,02 %

## 5.2 Tavba č. 1

### 5.2.1 Průběh tavby

Tavba č. 1 se konala 11.12.2013 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl ASTM A890 4A.

Vsázka byla složena z vysokolegovaného vratného materiálu dodaného firmou ŽĐAS, a.s. Hmotnost vsázky byla 80 kg a chemické složení vratu je uvedeno v tabulce tab 5.1 jako první vzorek č. 1.1. Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.2

### Postup zpracování

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku
- Po roztavení vsázky byl odebrán vzorek na chemii č. 1.1
- Přivezení poklopu a začátek vakuování
- Během minuty se snížil tlak na 100 mbar.
- Dmýchání argonu do taveniny při držení tlaku 100 mbar po dobu 20 minut při teplotě 1550 °C
- Zavzdušnění pece a odebrání vzorku na chemii č. 1.2
- Proběhlo odsátí pece a napuštění dusíkem přes penetrační tvárnici po dobu 15 minut při tlaku 800 mbar při teplotě 1550 °C (měřeno ve vakuu po 8 minutách vakuování)
- Zavzdušnění pece a odebrání vzorku na chemii č. 1.3.
- Vakuování při tlaku 100 mbar při teplotě 1580 °C (měřeno ve vakuu) po dobu 22 minut
- Zavzdušnění a dolegování FeCr003, FeSi a FeSiMn
- Zvýšení teploty na 1680 °C
- Lití a odebrání vzorku na chemii č. 1.4

tab.5.2 Analýza chemického složení

Tavba č. 1	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.1.1	0,045		1,02	0,27	0,023	0,014	21,50	5,90	0,08	2,90
Vzorek č.1.2	0,040	0,20	0,92	0,28	0,023	0,013	21,40	5,90	0,09	3,00
Vzorek č.1.3	0,040	0,20	0,90	0,28	0,022	0,012	21,40	5,90	0,09	2,90
Vzorek č.1.4	0,035	0,16	1,18	0,45	0,022	0,011	21,80	5,90	0,09	2,90

### 5.2.2 Vyhodnocení tavby č.1

Tavba probíhala ve třech fázích. Po roztavení probíhalo první vakuování, po něm následovala fáze udržování pod atmosférou dusíku a ve třetí fázi probíhalo

druhé vakuování, po němž následovalo dolegování a odpich. Během vakuování a udržování kovu pod atmosférou dusíku docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

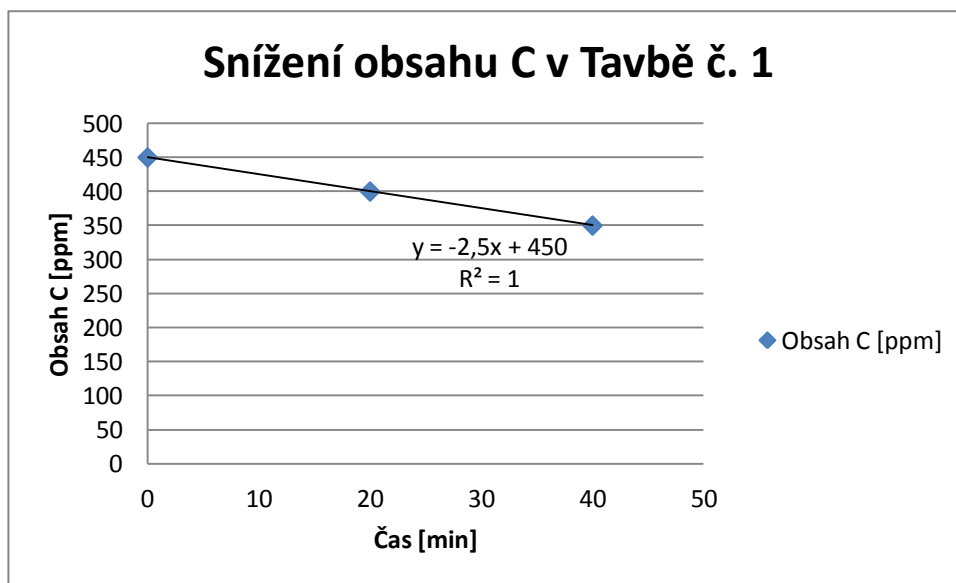
### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo ve dvou fázích. První vakuování probíhalo po dobu 20 při tlaku 100 mbar. Během vakuování byl dmýchán argonu v rozmezí 2 – 5 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1550 až 1580 °C.

Druhé vakuování probíhalo po dobu 22 při tlaku 10 000 Pa. Během vakuování byl dmýchán argonu v rozmezí 2 – 5 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1580 až 1600°C.

### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,01 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.1. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.1.



obr. 5.1 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

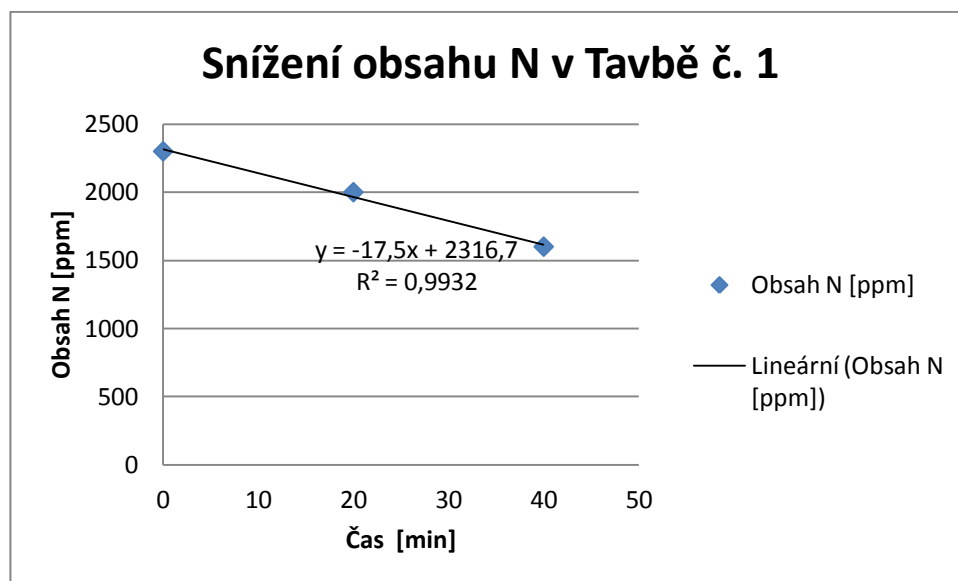
Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.1) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%C &= -2,5t + 45 & [\text{ppm}] \\ t &= \text{čas} & [\text{min}] \end{aligned} \quad (5.1)$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 2,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,07 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.2. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.2



obr. 5.2 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.2) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

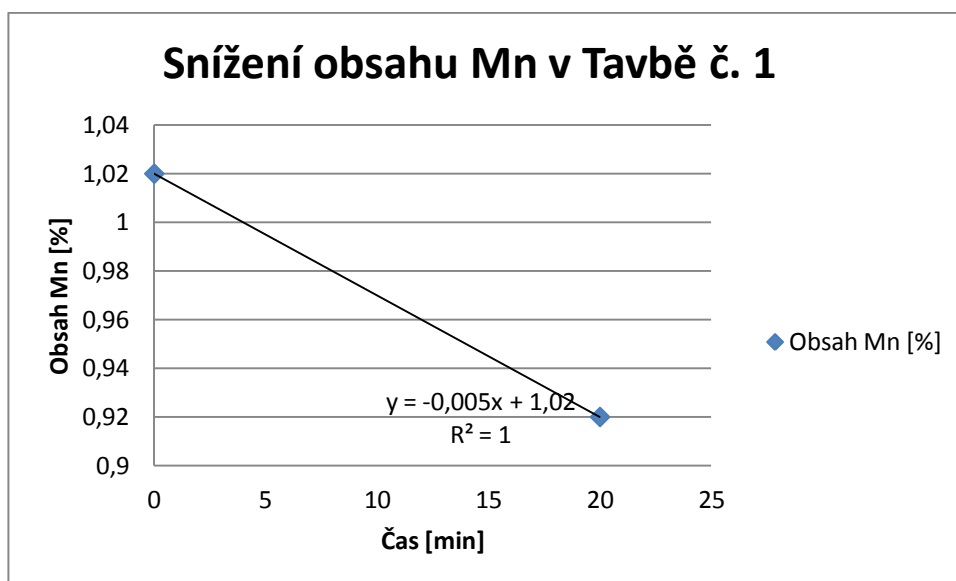
$$\begin{aligned} \%N &= -17,5t + 2316,7 & [\text{ppm}] & \quad (5.2) \\ t & - \text{čas [min]} \end{aligned}$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 17,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,1 %. Pokles obsahu

manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.3. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.3



obr. 5.3 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.3) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,005t + 1,02 \quad [\%] \quad (5.3)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 50 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

#### Udržování kovu pod atmosférou dusíku

Během udržování kovu (analýza vzorku chemického složení) byla pec vakuována a napuštěna dusíkem. Současně docházelo k dmýchání dusíku porézní tvárnici ve dně pece. Cílem tohoto procesu bylo udržet, případně zvýšit koncentraci dusíku v tavenině. Po vakuování na tlak 100 mbar došlo k napuštění pece dusíkem na tlak 800 mbar. Tento tlak se již v celém průběhu udržování (15 minut) udržoval konstantní. Během udržování byl dmýchán dnem pece dusíku cca 2,5 l/s. Teplota kovu se pohybovala na cca teplotě 1550 °C. Jak vyplývá z výsledků analýzy chemického složení během udržování, obsah dusíku se během dmýchání dusíku o daném průtoku a udržování daného tlaku dusíku nad hladinou kovu neměnil.

Z toho vyplývá, že za daných podmínek dmýchání a tlaku dusíku nad hladinou kovu nebude docházet k růstu či poklesu jeho obsahu.

### Vliv vakuování na oxidickou čistotu oceli

Pro chemické složení kovu v tavbě č. 1 po roztavení (vzorek č.1.1) byly vypočteny aktivity prvků s vyšší afinitou ke kyslíku než má železo. Byly uvažovány prvky C, Al, Cr a Si. Aktivity prvků jsou uvedeny v tab. 5.3.

tab.5.3 Aktivity prvků s vyšší afinitou ke kyslíku

	Al	Si	Cr	C
X [%]	0,005	0,27	21,5	0,045
$f_x$	1,0145	1,1656	0,94856	0,3536
$a_x$ [%]	0,0050725	0,314712	20,39404	0,015912

Aktivity jednotlivých prvků a aktivity prvků v rovnováze s kyslíkem byly počítány dle rovnic (5.4) až (5.19)

Rovnice pro hliník:

$$\log f_{Al} = \sum e_{Al}^x * \%X \quad (5.4)$$

$$a_{Al} = f_{Al} * \%Al \quad (5.5)$$

$$\Delta G = -1\,207\,036 + 391,25\,T \quad (5.6)$$

$$a_O = \sqrt[3]{\frac{1}{a_{Al}^2} * e^{\frac{\Delta G}{RT}}} \quad (5.7)$$

Rovnice pro křemík:

$$\log f_{Si} = \sum e_{Si}^x * \%X \quad (5.8)$$

$$a_{Si} = f_{Si} * \%Si \quad (5.9)$$

$$\Delta G = -595\,586 + 227,13\,T \quad (5.10)$$

$$a_O = \sqrt{\frac{1}{a_{Si}} * e^{\frac{\Delta G}{RT}}} \quad (5.11)$$

Rovnice pro chrom:

$$\log f_{Cr} = \sum e_{Cr}^x * \%X \quad (5.12)$$

$$a_{Cr} = f_{Cr} * \%Cr \quad (5.13)$$

$$\Delta G = -821\,899 + 356,92\,T \quad (5.14)$$

$$a_O = \sqrt[3]{\frac{1}{a_{Cr}^2} * e^{\frac{\Delta G}{RT}}} \quad (5.15)$$

Rovnice pro uhlík:

$$\log f_C = \sum e_C^x * \%X \quad (5.16)$$

$$a_C = f_C * \%C \quad (5.17)$$

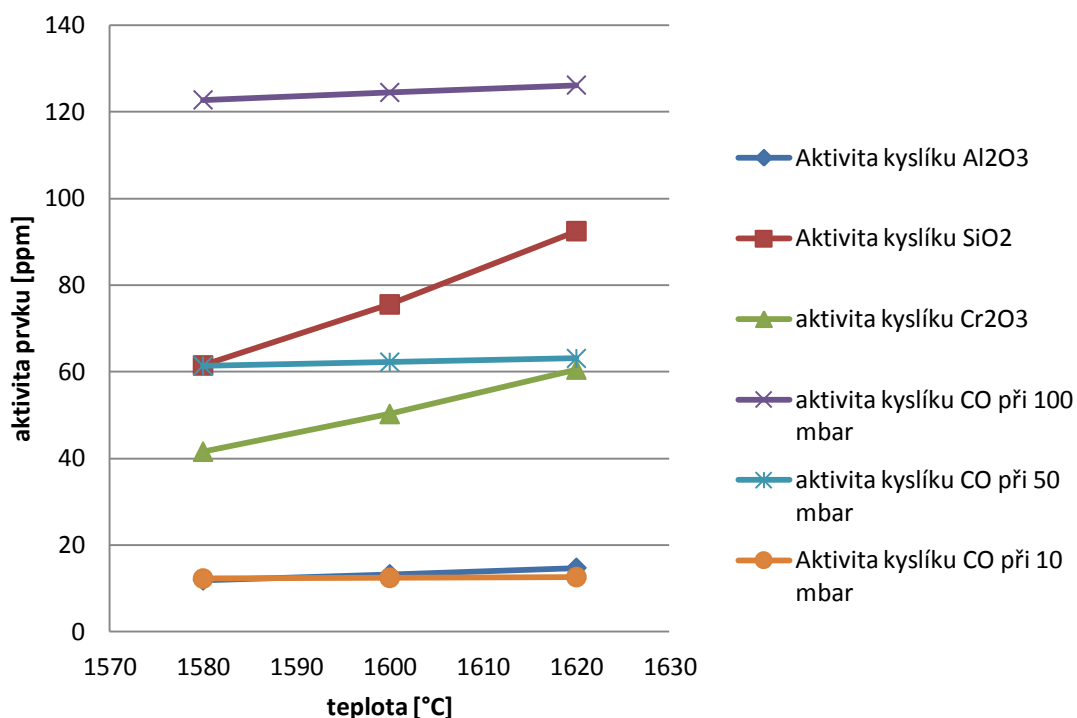
$$\Delta G = -19972 - 40,98T \quad (5.18)$$

$$a_O = \frac{1}{a_C} * e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5.19)$$

Pro dané aktivity uvažovaných prvků byly vypočteny aktivity kyslíku v rovnováze s hliníkem, křemíkem, chromem a uhlíkem. Tyto výpočty byly provedeny pro teploty 1580 °C, 1600 °C a 1620 °C. V případě uhlíku byl uvažován proměnlivý parciální tlak CO 10, 50, a 100 mbar. Při výpočtu byly použity interakční koeficienty z [20].

Výsledky termodynamického výpočtu jsou graficky vyjádřeny v obr. 5.4. Číselně jsou výsledky výpočtu uvedeny v tab. 5.4.

### Aktivity kyslíku v rovnováze s Al, Si, Cr, C



obr. 5.4 Aktivity kyslíku v rovnováze s Al, Si, Cr, C

tab. 5.4 Výsledky termodynamického výpočtu aktivit prvků v rovnováze s kyslíkem

T [°C]	Al			Si			Cr			PCO	C		
	1580	1600	1620	1580	1600	1620	1580	1600	1620		1580	1600	1620
$a_{O_x}$ [ppm]	11,9	13,2	14,7	61,5	75,5	92,5	41,6	50,2	60,5	100	123	124	126
										50	61,4	62,2	63,1
										10	12,3	12,4	12,6
										1	1,23	1,24	1,26

Jak vyplývá z hodnot uvedených v tab. 5.4 i grafického vyjádření nejnižší hodnoty rovnovážné aktivity kyslíku jsou v rovnováze s hliníkem. Aktivita kyslíku v rovnováze s danou koncentrací hliníku se v rozmezí teplot 1580 °C - 1620 °C pohybuje v intervalu 11 - 14 ppm. Pro chrom v rozmezí 40 – 60 ppm a pro křemík v rozmezí 60 – 100 ppm.

Při parciálním tlaku CO 50 mbar se rovnovážná aktivita kyslíku pohybuje v rozmezí 61 – 63 ppm. Z toho vyplývá, že při daném parciálním tlaku jsou termodynamické podmínky pro redukci vměstků na bázi SiO<sub>2</sub>. Pro redukci oxidů na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nejsou splněny termodynamické podmínky.

Při parciálním tlaku CO 10 mbar se rovnovážná aktivita kyslíku pohybuje v rozmezí 12,3 – 12,6 ppm. Z toho vyplývá, že při daném parciálním tlaku jsou



splněny termodynamické podmínky pro redukci jak vměstků na bázi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a za teplot vyšších než  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  je možné redukovat i oxidy na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tyto aktivity platí pro chemické složení na začátku vakuování. Jelikož dochází k změně chemického složení během tavby a vakuování, budou se jednotlivé aktivity kyslíku měnit. Během vakuování bude docházet k poklesu obsahu uhlíku a tedy i rovnovážné aktivity kyslíku v rovnováze s uhlíkem budou vyšší. Z tohoto důvodu doporučuji snížit tlak minimálně 10 mbar, aby byly splněny teoretické předpoklady pro redukci všech zmiňovaných oxidů.

Pro tavby č.2 a č.3 byl vypočten průběh aktivity kyslíku v rovnováze s danou koncentrací hliníku, chromu a křemíku velmi podobně a z tohoto důvodu předchozí doporučení platí i pro tyto tavby.

## **5.3 Tavba č. 2**

### **5.3.1 Průběh tavby**

Tavba č. 2 se konala 6.2.2014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl ASTM A890 5A.

Vsázka byla složena z vysokolegovaného vratného materiálu dodaného firmou ŽĐAS, a.s. Hmotnost vsázky byla 80 kg a chemické složení vratu můžeme vidět v tabulce Tab 5.6. první vzorek č. 2.1. Výsledky chemického rozboru všech vzorků můžeme vidět v tabulkách tab. 5.5 a v tab. 5.6 můžeme vidět výsledky rozboru plynů.

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku
- Po roztavení vsázky se odebral vzorek na chemii č. 2.1 a tyčinka na plyny č. 2.1.
- Začátek vakuování až na tlak 140 mbar po první minutě, probublávání argonem, celková doba vakuování 20 minut při teplotě  $1610\text{ }^\circ\text{C}$  (měřeno při vakuu)
- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 2.2 a tyčinka na plyny č. 2.2
- Dolegování pomocí chrom kov a přidání železné rudy 150 g
- Vakuování na tlak 130 mbar po první minutě a napouštění dusíkem přes penetrační tvárnici při tlaku 700 mbar a teplotě  $1540\text{ }^\circ\text{C}$  (měřeno po zavzdušnění), celkově se vakuovalo 30 minut

- Odebrání vzorků na chemii č. 2.3 a tyčinka na plyny č. 2.3 Zvýšení teploty na 1670 °C
- Lití

tab. 5.5 Analýza obsahů plynů

Tavba č. 2	%O	%N
Vzorek č.2.1	0,0487	0,2150
Vzorek č.2.2	0,0334	0,1519
Vzorek č.2.3	0,0463	0,2160
Vzorek č.2.4	0,0362	0,1519

tab. 5.6 Analýza chemického složení

Tavba č. 2	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.2.1	0,030	0,22	0,98	0,38	0,024	0,014	23,80	7,10	0,10	4,55
Vzorek č.2.2	0,030	0,15	0,90	0,38	0,025	0,014	23,75	7,15	0,11	4,55
Vzorek č.2.3	0,030	0,22	0,78	0,51	0,024	0,014	24,35	7,10	0,10	4,70

### 5.3.2 Vyhodnocení tavby č.2

Tavba probíhala ve dvou fázích. Po roztavení probíhalo první vakuování, kdy se tavenina probublávala argonem, po této fázi se dolegovalo a ve druhé fázi intenzivní dmýchání dusíku, po němž následovalo dolegování a odpich. Během vakuování a dmýchání dusíku do kovu docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

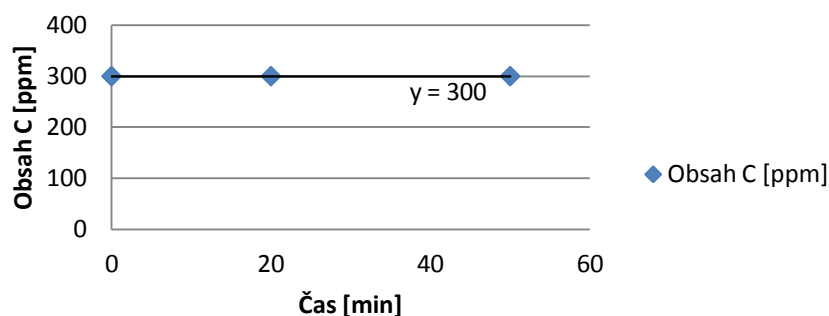
#### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo v první fázi. Vakuování probíhalo po dobu 20 minut při tlaku 140 mbar. Během vakuování byl dmýchán argonu v rozmezí 2 – 5 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1600 až 1620 °C.

#### Oduhličení oceli

Během vakuování nedocházelo k poklesu obsahu uhlíku. Změna obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřena lineární závislostí na obr. 5.5.

### Změna obsahu C v Tavbě č. 2



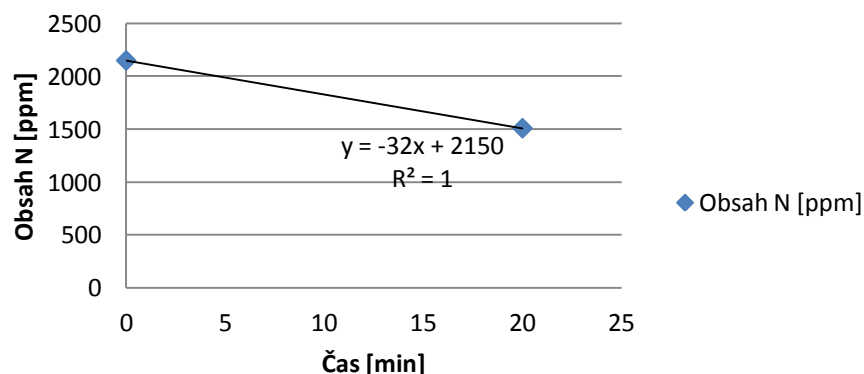
obr. 5.5 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

Obsah uhlíku se neměnil, což bylo z důvodu nízkého obsahu kyslíku, který se přidal do taveniny formou železné rudy, nebo vyšším tlakem, kdy nedocházelo k redukci lidických vměstků oxidem CO.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,064 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.6. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.20

### Snížení obsahu N v Tavbě č. 2



obr. 5.6 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.20) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

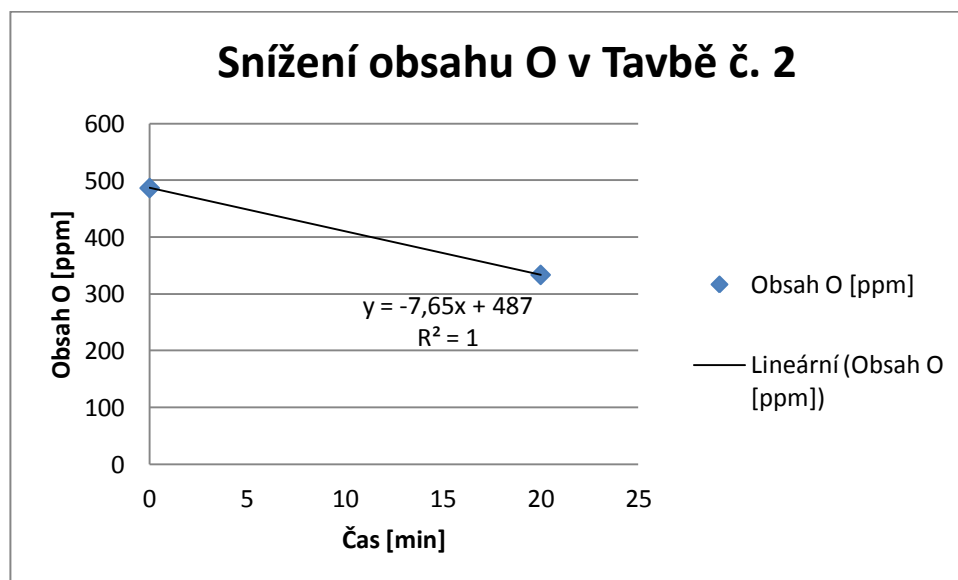
$$\%N = -32t + 2150 \quad [\text{ppm}] \quad (5.20)$$

t – čas [min]

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 32 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu kyslíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu kyslíku. Rozdíl v obsahu kyslíku před vakuováním a po vakuování činil 0,0153 %. Pokles obsahu kyslíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.7. Pokles obsahu kyslíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.21



obr. 5.7 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah kyslíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.21) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

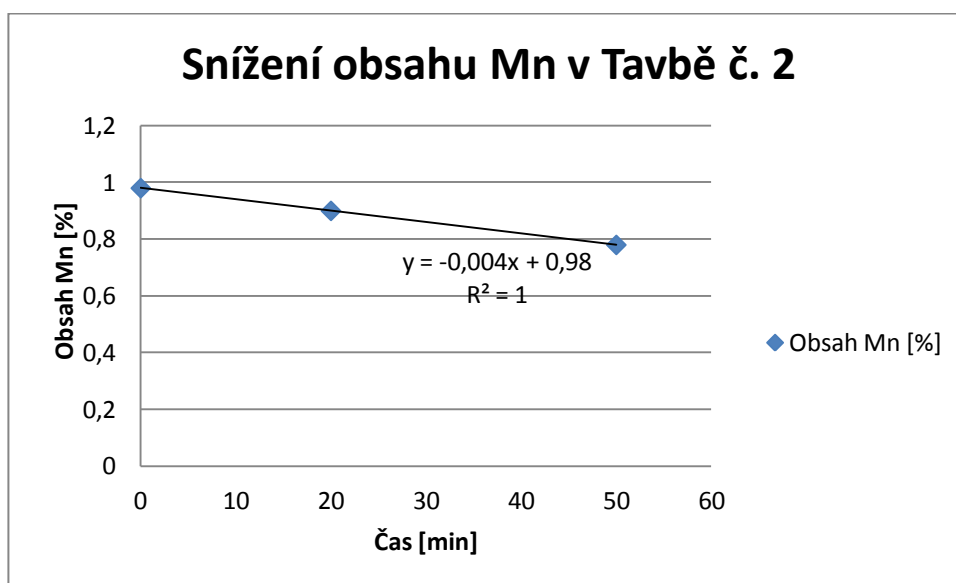
$$\%O = -7,65t + 487 \quad [\text{ppm}] \quad (5.21)$$

t – čas [min]

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu kyslíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu kyslíku 7,65 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,2 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.8. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.22



obr. 5.8 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.22) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%Mn &= -0,004t + 0,98 \quad [\%] \\ t & - \text{čas [min]} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 40 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

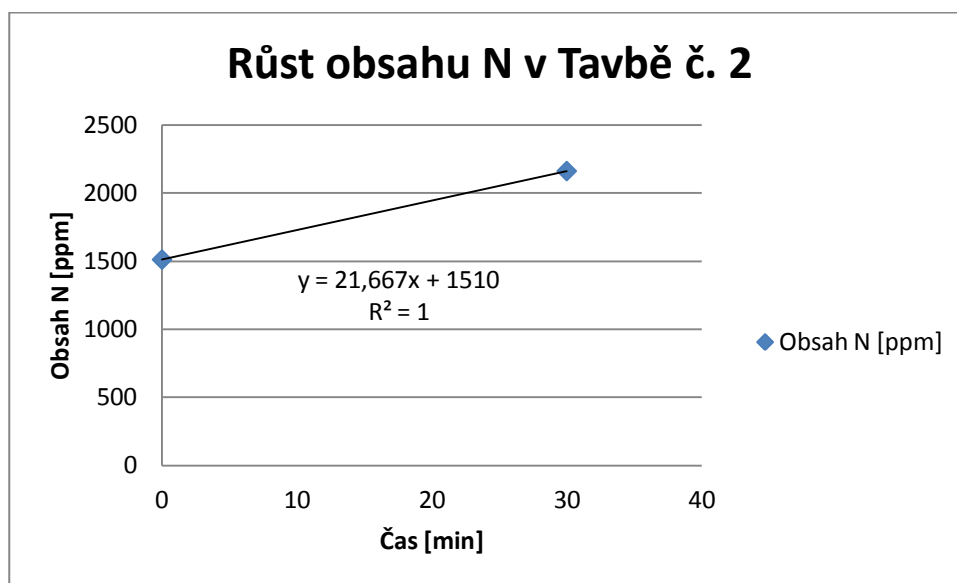
### Dmýchání dusíku do oceli

Dmýchání dusíku probíhalo v druhé fázi. Dmýchání probíhalo po dobu 30 minut při tlaku 700 mbar. Dmýchal se dusík v rozmezí 4 - 5 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1540 až 1560 °C. Dmýchání dusíku bylo konstantní. Jak vyplývá z analýzy chemického složení a z analýzy obsahů plynů, docházelo během dmýchání dusíku k růstu obsahu dusíku a obsahu kyslíku. Obsah kyslíku vzrostl pravděpodobně přidáním legujících prvků. Obsah dusíku

se během dmýchání dusíku o daném průtoku a udržování daného tlaku dusíku měnil.

### Změna obsahu dusíku

Během dmýchání dusíku docházelo k zvýšení obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,065 %. Růst obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.9. Růst obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.23



obr. 5.9 Závislost růstu obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.23) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu dmýchání dusíku pod atmosférou dusíku za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%N &= 21,667t + 1510 \quad [\text{ppm}] \\ t &\text{ – čas [min]} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během dmýchání dusíku pod atmosférou dusíku, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 21,7 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## 5.4 Tavba č. 3

### 5.4.1 Průběh tavby

Tavba č. 3 se konala 6.2.2014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl ASTM A890 6A.

Vsázka byla složena z vysokolegovaného vratného materiálu dodaného firmou ŽĐAS, a.s. Hmotnost vsázky byla 60 kg a chemické složení vratného materiálu je uvedeno v tabulce tab 5.8 jako první vzorek č. 3.1. Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.8 a výsledky rozborů plynů jsou uvedeny v tab. 5.7

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku
- Odebrání vzorku č. 3.1 a tyčinky na plyny na chemii č. 3.1 při teplotě 1614 °C
- Vakuování na tlak 100 mbar během první minuty, probublávání argonem, celková doba vakuování 22 minut při teplotě 1560 °C (zjištěno při přerušení vakuování po 10 minutách)
- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 3.2 a tyčinky na plyny č. 3.2
- Dolegování FeCr a FeSiMn a přidání železné rudy 150 g a zvýšení teploty na 1600 °C
- Odebrání vzorku na chemii č. 3.3
- Vakuování na tlak 80 mbar po první minutě a napouštění dusíkem při tlaku 900 mbar po dobu 10 minut
- Po zavzdušnění byla odebrána tyčinka na plyny č. 3.3 při teplotě 1643 °C
- Dolegování chrom kovem, přidání FeSi
- Lití a odebrání vzorku na chemii č. 3.4

tab. 5.7 Analýza obsahů plynů

Tavba č. 3	%O	%N
Vzorek č.3.1	0,0426	0,2113
Vzorek č.3.2	0,0316	0,1793
Vzorek č.3.3	0,0492	0,1825

tab. 5.8 Analýza chemického složení

Tavba č. 3	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.3.1	0,040	0,21	0,87	0,35	0,023	0,013	23,35	7,60	0,71	3,80
Vzorek č.3.2	0,030	0,18	0,73	0,35	0,023	0,014	24,00	7,45	0,70	3,95
Vzorek č.3.3	0,033	0,19	0,76	0,37	0,025	0,013	23,85	7,80	0,74	3,59
Vzorek č.3.4	0,040	0,18	0,70	0,46	0,023	0,012	24,75	7,40	0,67	3,80

### 5.4.2 Vyhodnocení tavby č.3

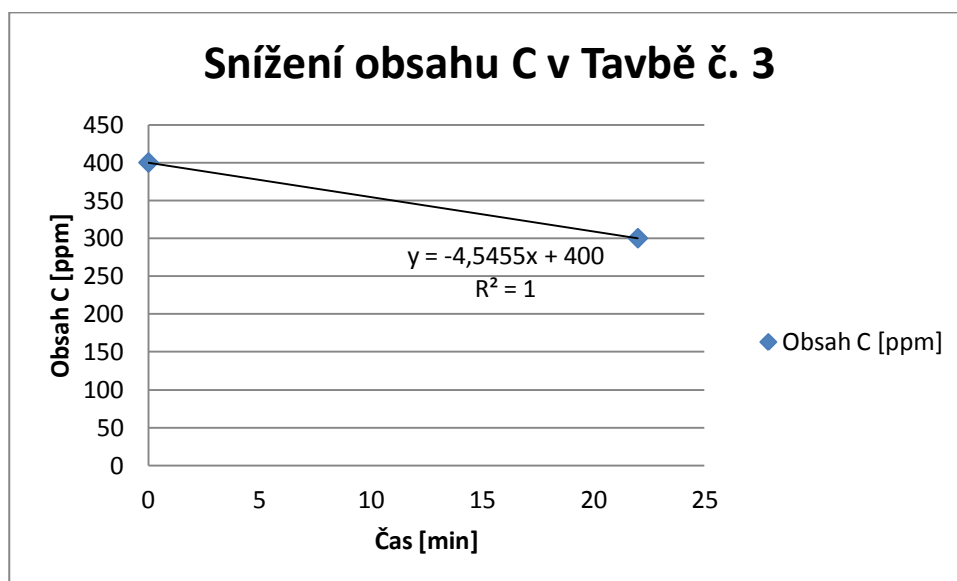
Tavba probíhala ve dvou fázích. Po roztavení probíhalo první vakuování, kdy se tavenina probublávala argonem, po této fázi se dolegovalo a ve druhé fázi probíhalo udržování pod dusíkovou atmosférou. Poté následovalo dolegování a odpich. Během vakuování a dmýchání dusíku do kovu docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

#### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo v první fázi. Vakuování probíhalo po dobu 22 minut při tlaku 100 mbar. Během vakuování byl dmýchán argonu v rozmezí 3 – 5 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1550 až 1570 °C.

#### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,01 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.10. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.24



obr. 5.10 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase



Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.24) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

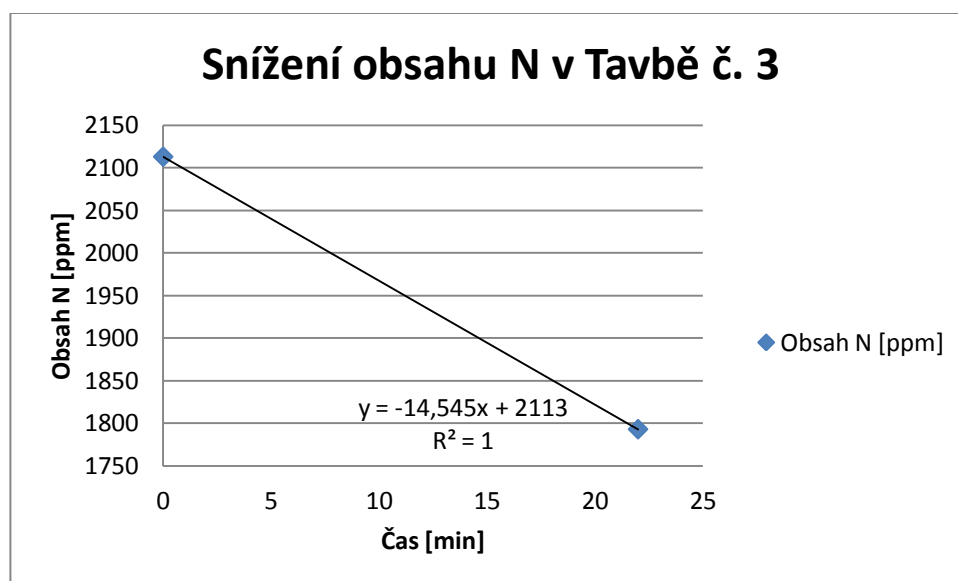
$$\%C = -4,5455t + 400 \quad [\text{ppm}] \quad (5.24)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 4,55 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,032 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.11. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.25



obr. 5.11 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.25) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

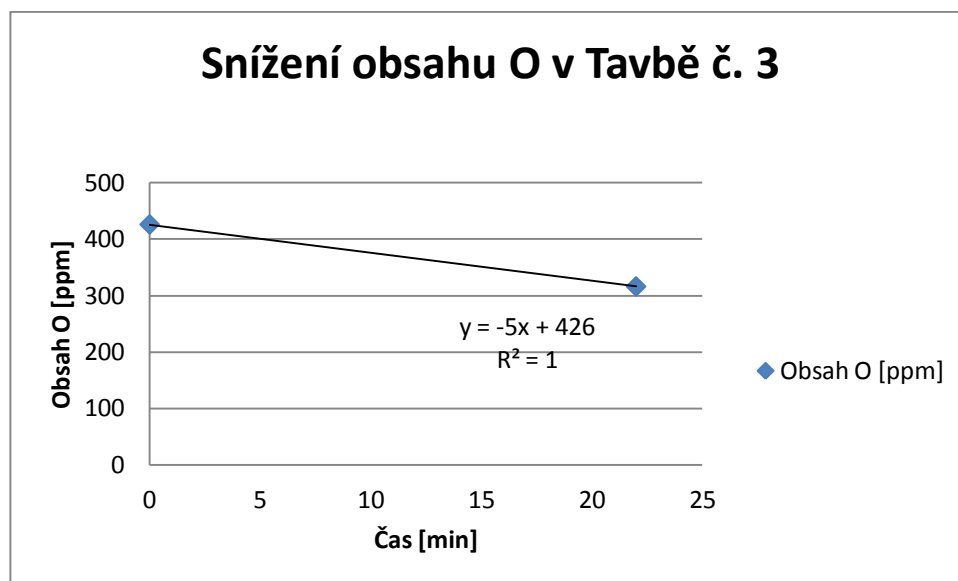
$$\%N = -14,545t + 2113 \quad [\text{ppm}] \quad (5.25)$$

$t$  – čas [min]

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 14,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu kyslíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu kyslíku. Rozdíl v obsahu kyslíku před vakuováním a po vakuování činil 0,011 %. Pokles obsahu kyslíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.12. Pokles obsahu kyslíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.26



obr. 5.12 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah kyslíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.26) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

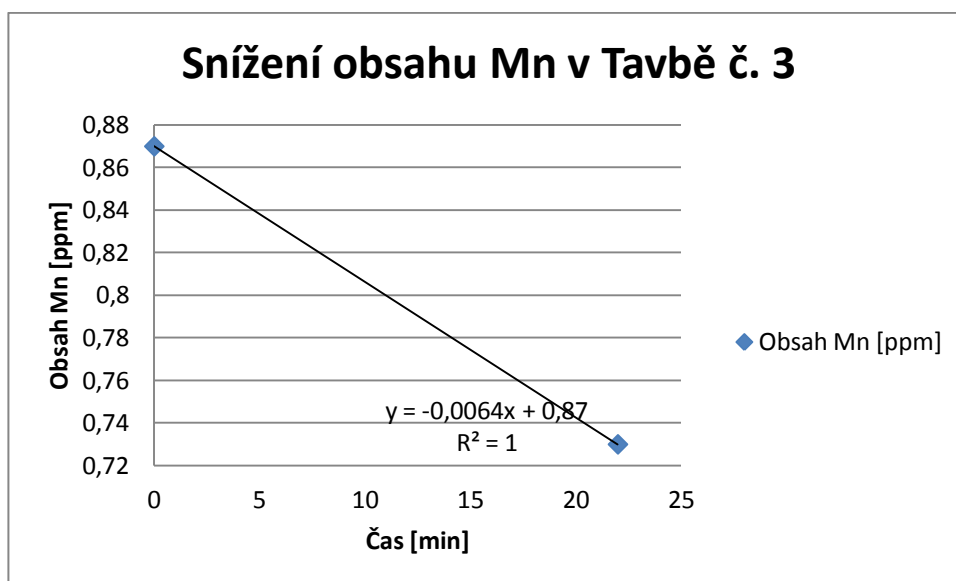
$$\begin{aligned} \%O &= -5t + 426 \quad [\text{ppm}] \\ t &= \text{čas} \quad [\text{min}] \end{aligned} \quad (5.26)$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu kyslíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu kyslíku 7,65 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,17 %. Pokles obsahu

manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.13. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.27



obr. 5.13 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.27) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0064t + 0,87 \quad [\%] \quad (5.27)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 64 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Udržování kovu pod atmosférou dusíku

Během udržování kovu (analýza vzorku chemického složení) byla pec vakuována a napuštěna dusíkem. Současně docházelo k dmýchání dusíku porézní tvárnici ve dně pece. Cílem tohoto procesu bylo udržet, případně zvýšit koncentraci dusíku v tavenině. Po vakuování na tlak 80 mbar došlo k napuštění pece dusíkem na tlak 900 mbar. Tento tlak se již v celém průběhu udržování (10 minut) udržoval konstantní. Během udržování byl dmýchán dnem pece dusíku cca 2,5 l/s. Teplota kovu se pohybovala na cca teplotě 1600 °C. Jak vyplývá z výsledků analýzy chemického složení během udržování, obsah dusíku se během dmýchání dusíku o daném průtoku a udržování daného tlaku dusíku nad hladinou kovu neměnil.

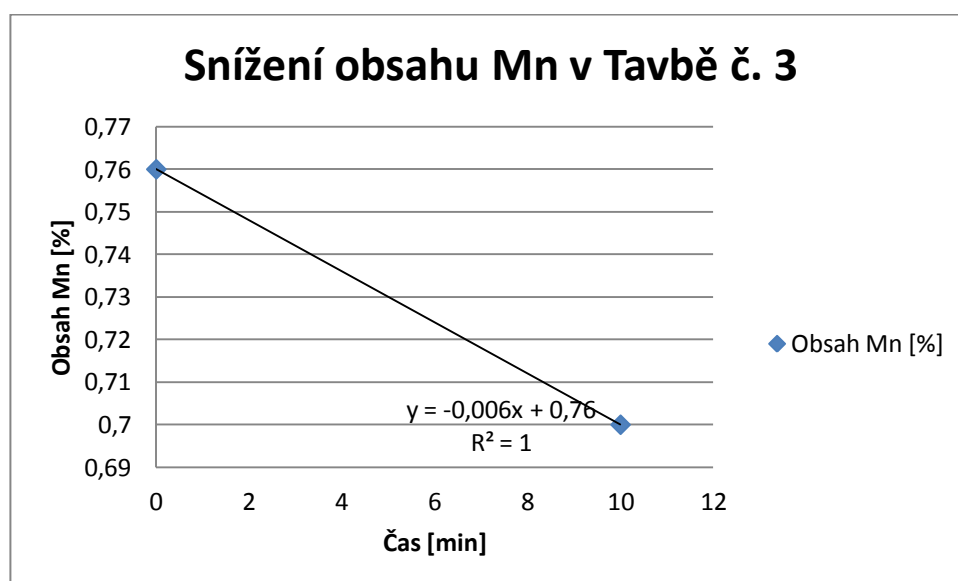
Z toho vyplývá, že za daných podmínek dmýchání a tlaku dusíku nad hladinou kovu nebude docházet k růstu či poklesu jeho obsahu.

### Změna obsahu uhlíku

Během udržování kovu pod atmosférou dusíku docházelo k zvýšení obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,07 %. Můžeme předpokládat, že obsah uhlíku byl zvýšen legováním před vakuování.

### Změna obsahu manganu

Během udržování kovu pod atmosférou dusíku docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,06 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.14. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.28



obr. 5.14 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.28) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

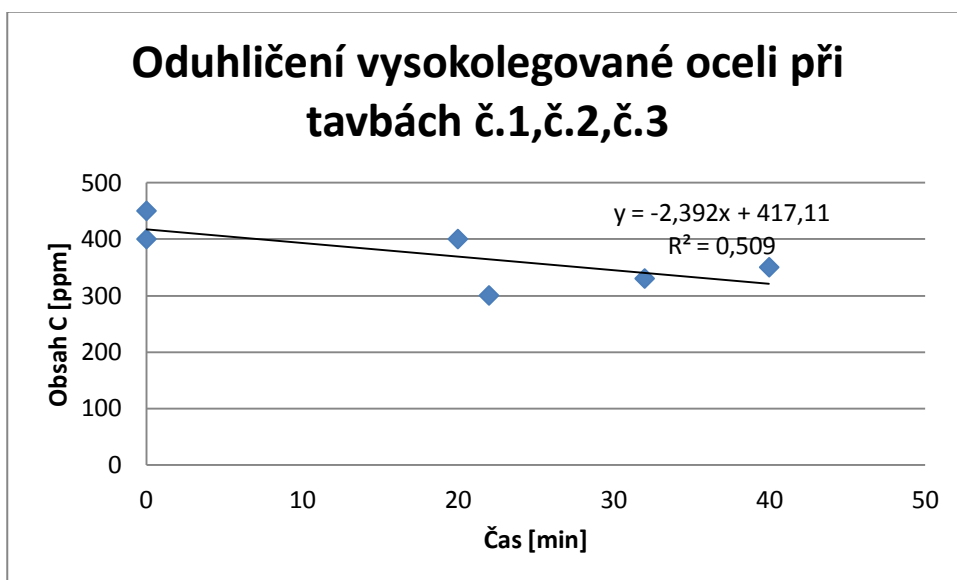
$$\begin{aligned} \%Mn &= -0,006t + 0,76 \quad [\%] \\ t &\text{ – čas [min]} \end{aligned} \quad (5.28)$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 60 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## 5.5 Závěry při tavení vysokolegovaných ocelí

### Oduhličení oceli

Během vakuování u ocelí z taveb č.1, č.2, č.3 docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.15. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.29



obr. 5.15 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

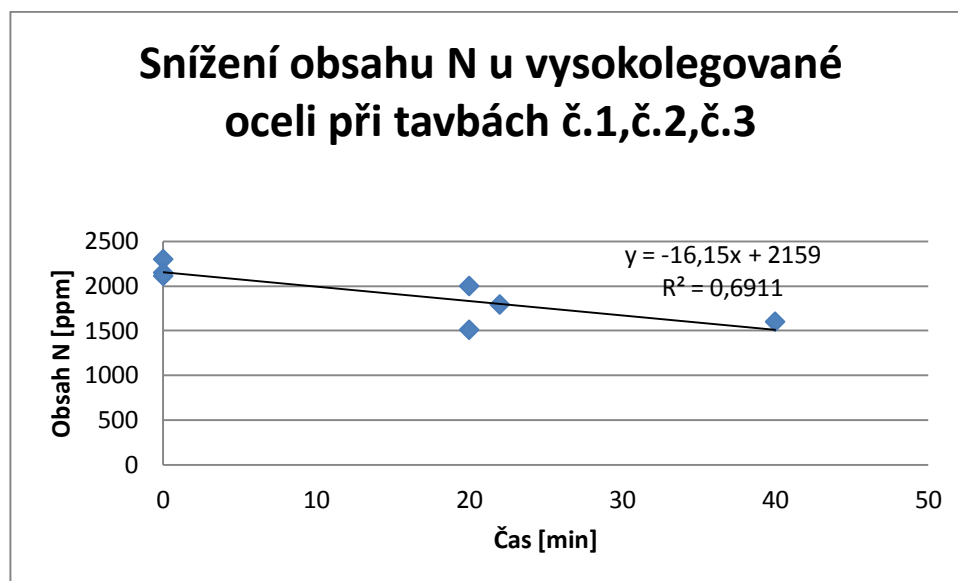
Můžeme předpokládat, že při hodnotě tlaku pod 100 mbar dochází k oduhličení. Oduhličení navíc pomáhá probublávání argonem a vyšší teplota (na 1600 °C). Velice důležitý je obsah kyslíku, s kterým může uhlík reagovat. Průměrná rychlost oduhličení v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě je vyjádřena v následující rovnici (5.29)

$$\begin{aligned} \%C &= -2,392t + 417,11 \quad [\text{ppm}] \\ t &\text{ – čas [min]} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 2,4 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování u ocelí z taveb č.1, č.2, č.3 docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.16. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.30.



obr. 5.16 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Můžeme předpokládat, že při hodnotě tlaku pod 100 mbar dochází k snížení obsahu dusíku. Snižování obsahu dusíku navíc pomáhá probublávání argonem a vyšší teplota (na 1600 °C). Průměrná hodnota snížení obsahu dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě je vyjádřena v následující rovnici (5.30)

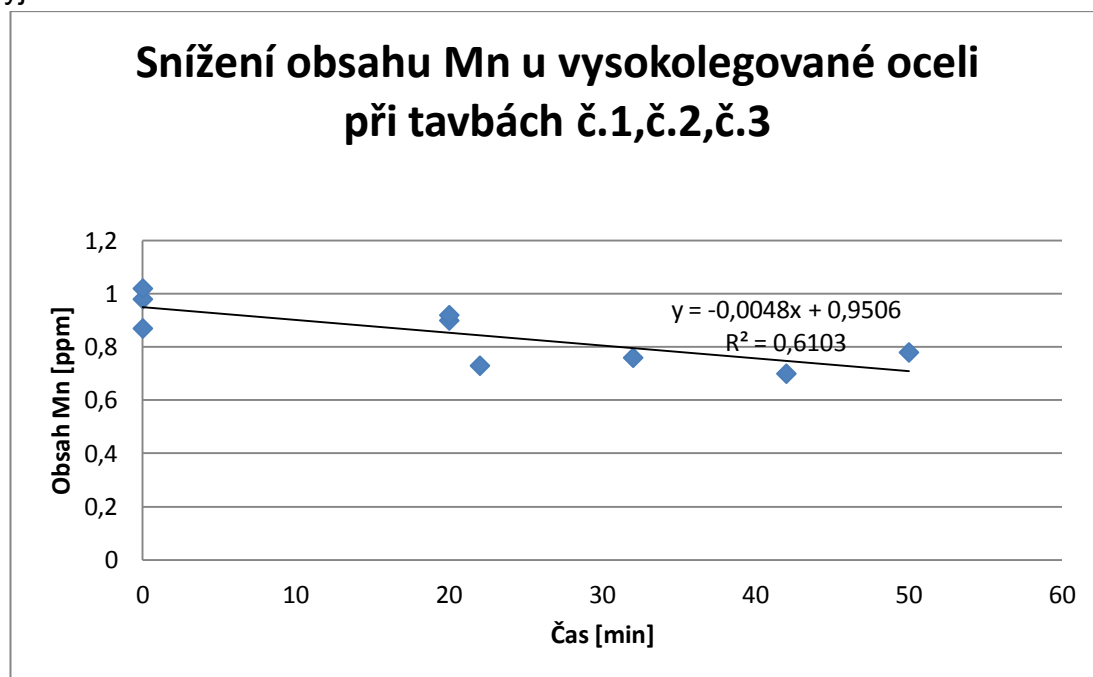
$$\%N = -16,15t + 2159 \quad [\text{ppm}] \quad (5.30)$$

$t$  – čas [min]

Budeme li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 16 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování u ocelí z taveb č.1, č.2, č.3 docházelo k poklesu obsahu manganu. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.17. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.31



obr. 5.17 Závislost snižování obsahu manganu na čase

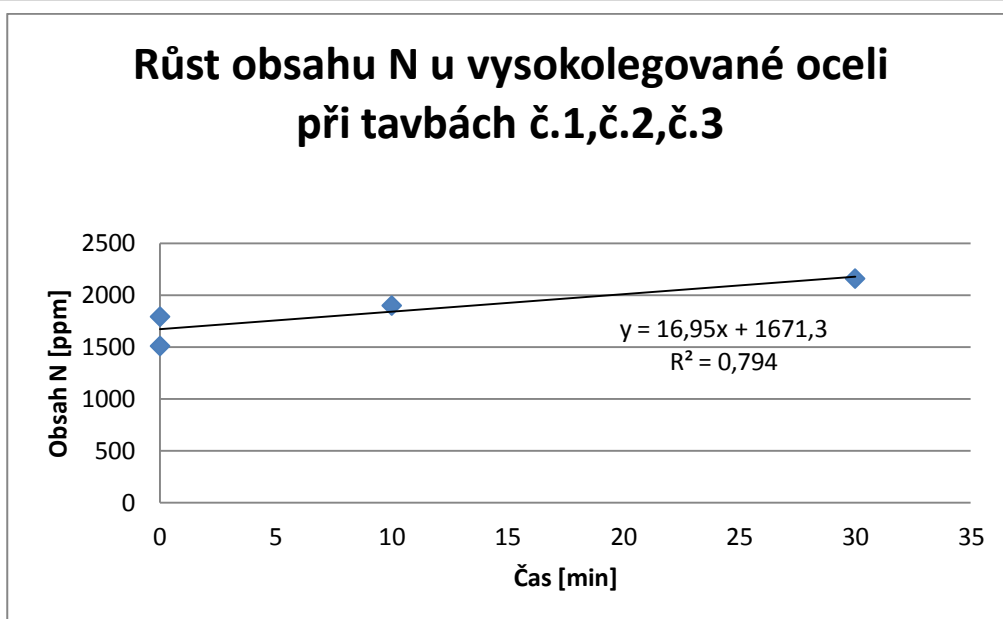
Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.31) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%Mn &= -0,0048x + 0,9506 \quad [\%] \\ t &= \text{čas [min]} \end{aligned} \quad (5.31)$$

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 48 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během dmýchání dusíku docházelo k zvýšení obsahu dusíku. Růst obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.18. Růst obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.32



obr. 5.18 Závislost růstu obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.32) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu dmýchání dusíku pod atmosférou dusíku za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%N = 16,95t + 1671,3 \quad [\text{ppm}] \quad (5.32)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během dmýchání dusíku pod atmosférou dusíku, lze počítat s růstem obsahu dusíku 17 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## 5.6 Tavba č. 4

### 5.6.1 Průběh tavby

Tavba č. 4 se konala 3.4.2014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl 1.4313 (COR 13/4). Tavilo se z vsázky dodané firmou ŽĐAS, a.s. Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.9

Složení vsázky: 60 kg oceli ŽĐAS – 0,15 % C, 0,22 % Si, 0,74 % Mn, 0,15 % Cr, 0,12 % Ni

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku



- Po roztavení byl odebrán vzorek na chemii na chemii č. 4.1 při teplotě 1606 °C
- Začalo se vakuovat a postupně se snižoval tlak po 7 minut až na konečných 20 mbar.
- Zavzdušnění pece a odebrání vzorku na chemii č. 4.2 a tyčinka na plyny č. 4.1 při teplotě 1570 °C
- Přidání železné rudy 150 g při teplotě 1550 °C
- Vakuování a postupné snižování tlaku po 7 minut až na tlak 30 mbar
- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 4.3 při teplotě 1596 °C
- Přidání železné rudy 100 g
- Vakuování a postupné snižování tlaku až na konečných 50 mbar po 7 minutách
- Zavzdušnění a přidání 150 g ferosilicia a odebrání vzorku na chemii č. 4.4
- Dolegování: 16 kg FeCr (0,07 % C, 0,62 % Si, 64 % Cr), 3,1 kg Ni, 400 g FeMo
- Po roztavení legur se odebral vzorek na zjištění plynů č. 4.2 při teplotě 1580 °C
- Vakuování a postupné snižování tlaku až na 20 mbar po 10 minutách
- Zavzdušnění a přidání FeSiMn 430 g
- Zvýšení teploty na 1670 °C a odebrání vzorku na plyny č. 4.3
- Lití a vzorek na chemii č. 4.5

tab. 5.9 Analýza chemického složení

Tavba č. 4	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.4.1	0,233	0,02	0,28	0,04	0,007	0,005	0,20	0,10	0,14	0,03
Vzorek č.4.2	0,214	0,03	0,28	0,02	0,007	0,005	0,18	0,10	0,14	0,03
Vzorek č.4.3	0,068	0,01	0,13	0,02	0,006	0,005	0,16	0,09	0,13	0,03
Vzorek č.4.4	0,017	0,02	0,10	0,18	0,006	0,005	0,15	0,09	0,13	0,03
Vzorek č.4.5	0,062	0,01	0,22	0,17	0,009	0,001	13,54	4,69	0,11	0,02

### 5.6.2 Vyhodnocení tavby č.4

Tavba probíhala ve čtyřech fázích. První tři fáze byly vakuování, kdy se do taveniny přidávala železná ruda a čtvrtá fáze byla vakuování po dolegování. Poté následovalo dolegování FeSiMn a odpich. Během vakuování docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo ve čtyřech fázích. První vakuování probíhalo po dobu 7 minut při tlaku až 20 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1570 °C.

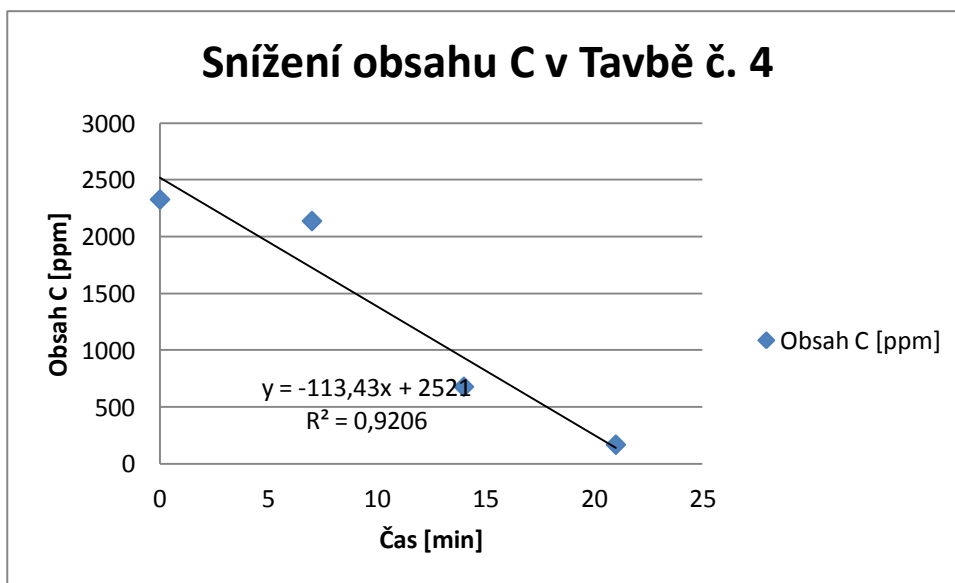
Druhé vakuování probíhalo po dobu 7 minut při tlaku až 30 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1550 °C.

Třetí vakuování probíhalo po dobu 7 minut při tlaku až 50 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1590 °C.

Čtvrté vakuování probíhalo po dobu 10 minut při tlaku až 20 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1580 °C. Před čtvrtým vakuováním došlo k dolegování.

### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,216 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.19. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.33



obr. 5.19 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

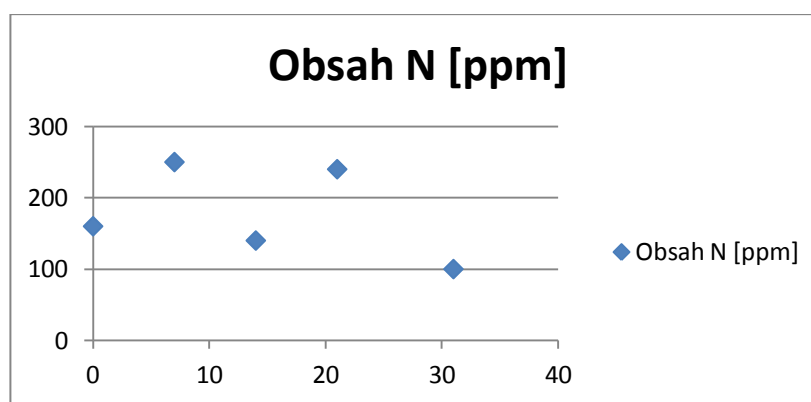
Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.33) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%C &= -113,43t + 2521 \quad [\text{ppm}] \\ t &= \text{čas} \quad [\text{min}] \end{aligned} \quad (5.33)$$

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 113,4 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,06 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování nelze graficky vyjádřit s lineární závislostí. Na obr. 5.20. můžeme vidět že změna obsahu dusíku během vakuování je velmi náhodná.

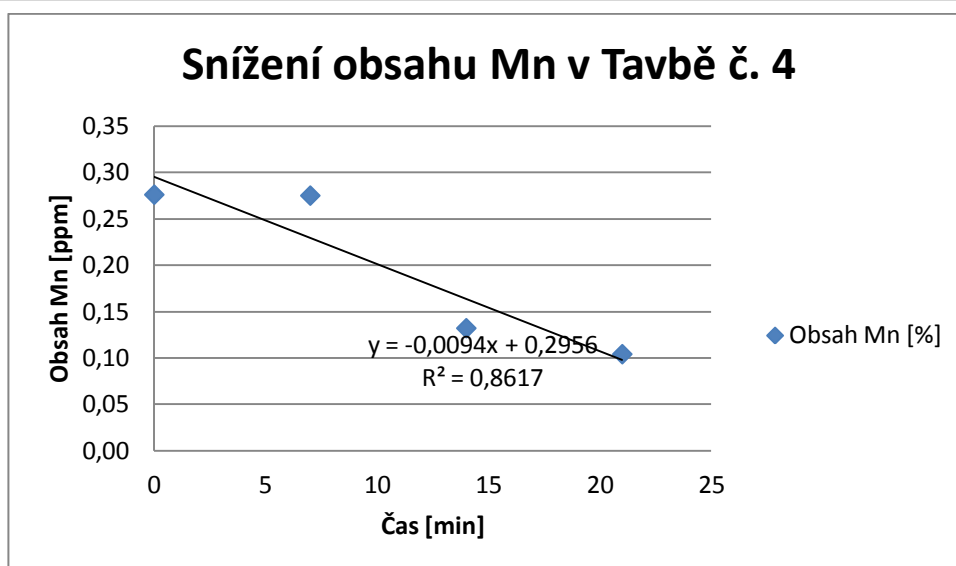


obr. 5.20 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsahy dusíku velmi kolísají. Do budoucna doporučuji změnit způsob odebrání vzorků. Pro odběr vzorků na zjištění obsahů plynů je lepší získávat je ponorně.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,17 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.21. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.34



obr. 5.21 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.34) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0094t + 0,2956 \quad [\%] \quad (5.34)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 94 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

#### Vliv vakuování na oxidickou čistotu oceli

Pro chemické složení kovu v tavbě č. 4 po roztavení (vzorek č.4.1) byly vypočteny aktivity prvků, s vyšší afinitou ke kyslíku než má železo. Byly uvažovány prvky C, Al, Cr a Si. Aktivity prvků jsou uvedeny v tab. 5.10.

tab.5.10 Aktivity prvků s vyšší afinitou ke kyslíku

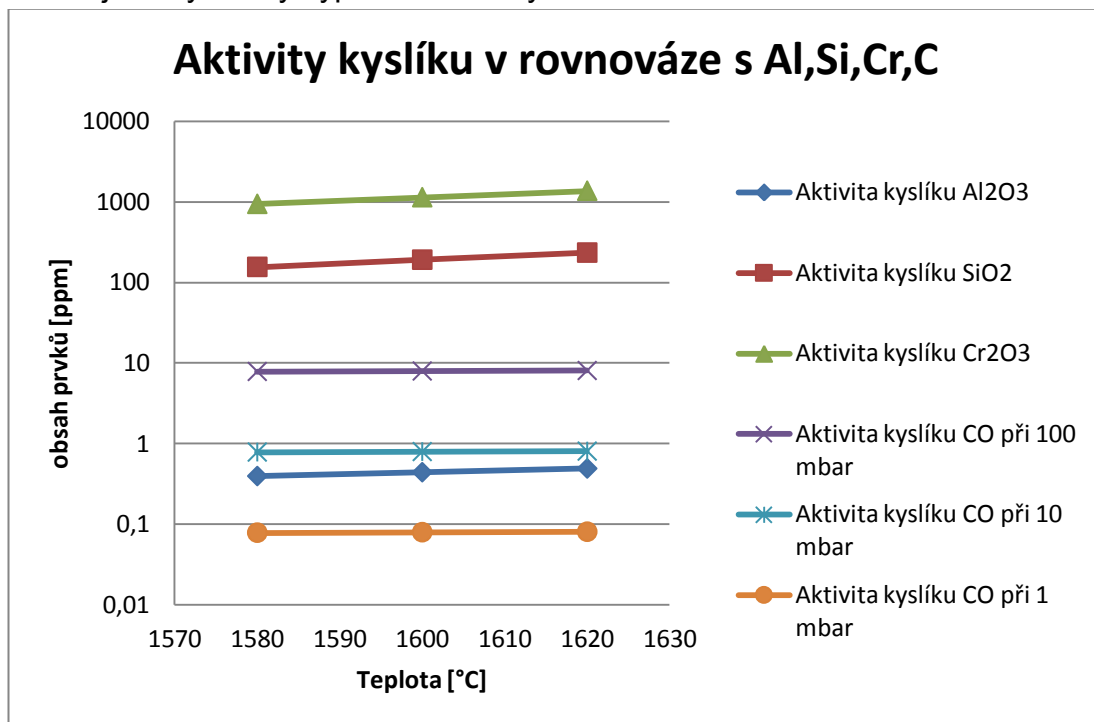
	Al	Si	Cr	C
X [%]	0,74	0,04	0,2	0,233
$f_x$	1,13469	1,23435	0,94796	1,07305
$a_x$ [%]	0,83967	0,049374	0,18959	0,25

Aktivity jednotlivých prvků a aktivity prvků v rovnováze s kyslíkem byly počítány dle rovnic (5.4) až (5.19)

Pro dané aktivity uvažovaných prvků byly vypočteny aktivity kyslíku v rovnováze s hliníkem, křemíkem, chromem a uhlíkem. Tyto výpočty byly provedeny pro

teploty 1580 °C, 1600 °C a 1620 °C. V případě uhlíku byl uvažován proměnlivý parciální tlak CO 1, 10, a 100 mbar. Při výpočtu byly použity interakční koeficienty z [24].

Výsledky termodynamického výpočtu jsou graficky vyjádřeny v obr. 5.19. Číselně jsou výsledky výpočtu uvedeny v tab. 5.15.



obr. 5.22 Aktivity kyslíku v rovnováze s Al, Si,Cr, C

tab. 5.11 Výsledky termodynamického výpočtu aktivit prvků v rovnováze s kyslíkem

T [°C]	Al			Si			Cr			PCO [mbar]	C		
	1580	1600	1620	1580	1600	1620	1580	1600	1620		1580	1600	1620
$a_{O_2}$ [ppm]	0,39	0,44	0,49	155	191	233	940	1136	1369	100	7,81	7,92	8,03
										10	0,78	0,79	0,8
										1	0,08	0,08	0,08

Jak vyplývá z hodnot uvedených v tab. 5.11 i grafického vyjádření nejnižší hodnoty rovnovážné aktivity kyslíku jsou v rovnováze s hliníkem. Aktivita kyslíku v rovnováze s danou koncentrací hliníku se v rozmezí teplot 1580°C - 1620 °C pohybuje v intervalu 0,39 - 0,5 ppm. Pro chrom v rozmezí 940 – 1370 ppm a pro křemík v rozmezí 150 – 235 ppm.

Při parciálním tlaku CO 100 mbar se rovnovážná aktivita kyslíku pohybuje v rozmezí 7,8 – 8,03 ppm. Z toho vyplývá, že při daném parciálním tlaku jsou splněny termodynamické podmínky pro redukci vměstků na bázi SiO<sub>2</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Při parciálním tlaku CO 10 mbar se rovnovážná aktivita kyslíku pohybuje v rozmezí 0,78 – 0,8 ppm. Z toho vyplývá, že při daném parciálním tlaku jsou splněny termodynamické podmínky pro redukci vměstků na bázi SiO<sub>2</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při parciálním tlaku CO 1 mbar je rovnovážná aktivita kyslíku přibližně 0,08 ppm. Z toho vyplývá, že při daném parciálním tlaku jsou splněny termodynamické podmínky pro redukci vměstků na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tyto aktivity platí pro chemické složení na začátku vakuování. Jelikož dochází k změně chemického složení během tavby a vakuování, budou se jednotlivé aktivity kyslíku měnit. Během vakuování bude docházet k poklesu obsahu uhlíku a tedy i rovnovážné aktivity kyslíku v rovnováze s uhlíkem budou vyšší. Z tohoto důvodu doporučuji snížit tlak minimálně 1 mbar, aby byly splněny teoretické předpoklady pro redukci všech zmiňovaných oxidů.

Pro tavby č.5, č.6 a č.7 byly spočteny průběhy aktivit kyslíku v rovnováze s danou koncentrací hliníku, chromu a křemíku velmi podobně a z tohoto důvodu předchozí doporučení platí i pro tyto tavby.

## **5.7 Tavba č.5**

### **5.7.1 Průběh tavby**

Tavba č. 5 se konala 3.4.2014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl 1.4313 (COR 13/4). Tavilo se z vsázky dodané firmou ŽĐAS, a.s.

Složení vsázky: 60 kg oceli ŽĐAS – 0,15 % C, 0,22 % Si, 0,74 % Mn, 0,15 % Cr, 0,12 % Ni

Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.12

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku
- Po roztavení byl odebrán vzorek na chemii č. 5.1 a byla změřena teplota 1620 °C a poté byla snížena.
- Přidání železné rudy 150 g
- Vakuování s postupným snižováním tlaku až na tlak 60 mbar po dobu 8 minut
- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 5.2 při teplotě 1608 °C
- Přidání železné rudy 150 g
- Vakuování s postupným snižováním tlaku až na tlak 70 mbar po dobu 5 minut
- Dmýchání argonu po dobu 9 minut při tlaku 70 mbar

- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 5.3 a vzorek na plyny č. 5.1
- Vakuování při tlaku 100 mbar po dobu 8 minut při teplotě 1575 °C (měřeno po zavzdušnění)
- Legování niklem 3,1 kg přidání železné rudy 50 g
- Zvýšení teploty na 1640 °C
- Vakuování při tlaku 50 mbar po dobu 4 minut
- Zavzdušnění a odebrání vzorku na chemii č. 5.4 a odebrání vzorku na plyny č. 5.2
- Dolegování 16 kg FeCr (0,07 % C, 0,62 % Si, 64 % Cr)
- Po roztavení odebrán vzorek na chemii č. 5.5
- Zvýšení teploty na 1670 °C
- Lití a odebrání vzorku na plyny č. 5.3

tab. 5.12 Analýza chemického složení

Tavba č. 5	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.5.1	0,233	0,02	0,28	0,04	0,007	0,005	0,2	0,1	0,14	0,03
Vzorek č.5.2	0,156	0,03	0,22	0,002	0,006	0,008	0,6	0,18	0,13	0,03
Vzorek č.5.3	0,067	0,02	0,132	0,0015	0,006	0,0049	0,157	0,094	0,134	0,026
Vzorek č.5.4	0,014	0,02	0,12	0,01	0,007	0,01	0,45	4,48	0,14	0,46
Vzorek č.5.5	0,057	0,01	0,59	0,29	0,01	0,008	12,38	4,21	0,14	0,33

### 5.7.2 Vyhodnocení tavby č.5

Tavba probíhala ve čtyřech fázích. První tři fáze byly vakuování, kdy se do taveniny přidávala železná ruda. Čtvrtá fáze byla vakuování po dolegování. Poté následovalo dolegování FeSiMn a odpich. Během vakuování docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

#### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo ve čtyřech fázích. První vakuování probíhalo po dobu 8 minut při tlaku až 60 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1600 až 1620 °C.

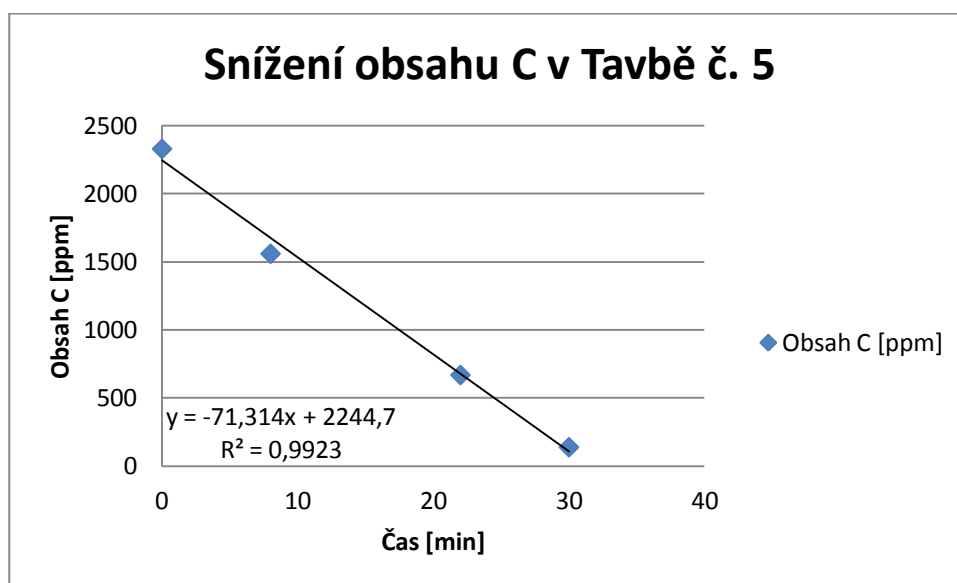
Druhé vakuování probíhalo po dobu 14 minut při tlaku až 70 mbar. Během vakuování byl dmýchán argonu v rozmezí 1-2 l/s. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1570 až 1580 °C.

Třetí vakuování probíhalo po dobu 8 minut při tlaku až 100 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1570 až 1580 °C.

Čtvrté vakuování probíhalo po dobu 4 minut při tlaku až 50 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1640 °C. Před čtvrtým vakuováním došlo k dolegování Ni.

### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,219 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.23. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.35



obr. 5.23 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.35) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

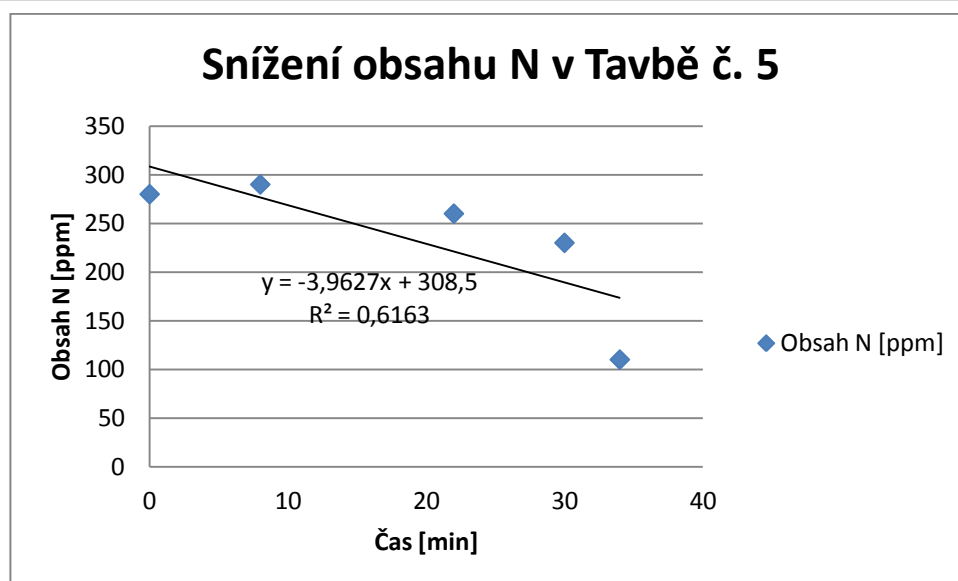
$$\begin{aligned} \%C &= -71,314t + 2244,7 \quad [\text{ppm}] \\ t &\text{ – čas [min]} \end{aligned} \quad (5.35)$$

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 71,3 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,017 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.24. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.36





obr. 5.24 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.36) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

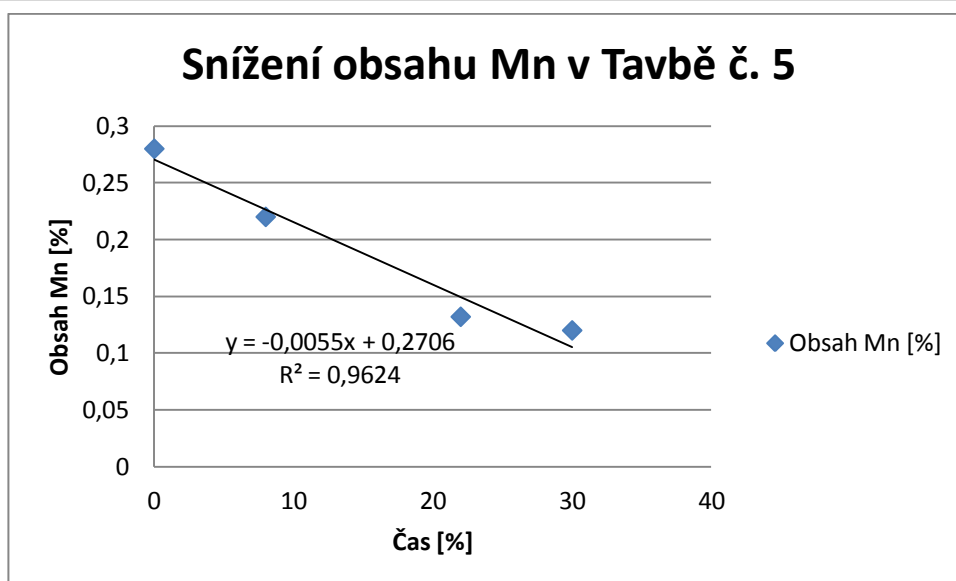
$$\%N = -3,927t + 308,5 \quad [\text{ppm}] \quad (5.36)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 14,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,16 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.25. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.37



obr. 5.25 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.37) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0055t + 0,2706 \quad [\%] \quad (5.37)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 55 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## 5.8 Tavba č.6

### 5.8.1 Průběh tavby

Tavba č. 6 se konala 19.5.20014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl 1.4313 (COR 13/4). Tavilo se z vsázky složené z nelegovaného odpadu, niklu a FeMo.

Složení vsázky: 62 kg nelegovaný odpad s obsahem C od 0,1 do 0,15 %  
3 kg Ni  
0,45 kg FeMo (60 %)

Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.13

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku

- Po roztavení se odebral vzorek na chemii č. 6.1 a teplota taveniny byla 1575 °C
- Pec se vakuovala 2 minuty při tlaku 300 mbar při teplotě 1560 °C
- Po ukončení vakuování se teplota zvýšila na 1595 °C a přidala se železná ruda 250 g
- Vakuování pece po dobu 2 minut s postupným snižováním tlaku až na 250 mbar
- Po ukončení vakuování se odebral vzorek na chemii č. 6.2
- Zvýšení teplota na 1640 °C
- Vakuování, postupné snižování tlaku až na 80 mbar během 4 minut, celkově se vakuovalo 7 minut
- Po zavzdušnění se odebral vzorek na chemii č. 6.3
- Dolegování FeCr 14 kg a FeSiMn
- Po rozpuštění legujících přísad se odebral vzorek na chemii č. 6.4
- Přidání FeSi 350 g a FeSiMn 715 g a dosažení licí teploty 1700 °C
- Lití, do pánve se přidalo 60 hliníku a odebrání vzorku na chemii č. 6.5

tab. 5.13 Analýza chemického složení

Tavba č. 6	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.6.1	0,127	0,008	0,247	0,0230	0,0065	0,0033	0,072	4,561	0,086	0,538
Vzorek č.6.2	0,030	0,008	0,078	0,0030	0,0066	0,0036	0,053	4,620	0,090	0,542
Vzorek č.6.3	0,007	0,005	0,038	0,0015	0,0064	0,0037	0,037	4,655	0,088	0,540
Vzorek č.6.4	0,029	0,010	0,113	0,1400	0,0099	0,0110	13,020	4,257	0,079	0,107
Vzorek č.6.5	0,034	0,010	0,661	0,1400	0,0100	0,0099	12,970	4,128	0,077	0,401

### 5.8.2 Vyhodnocení tavby č.6

Tavba probíhala ve třech fázích. Tyto fáze byly vakuování, kdy se do taveniny přidávala železná ruda. Poté následovalo dolegování a odpich. Během vakuování docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

#### Vakuování oceli

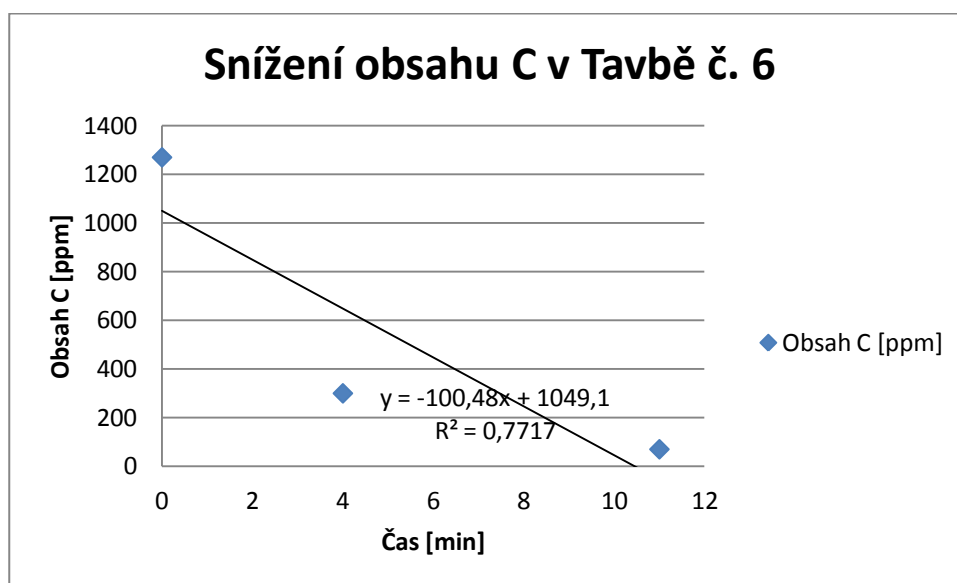
Vakuování probíhalo ve třech fázích. První vakuování probíhalo po dobu 2 minut při tlaku až 300 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala cca 1560 °C.

Druhé vakuování probíhalo po dobu 2 minut při tlaku až 250 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1590 až 1600 °C.

Třetí vakuování probíhalo po dobu 7 minut při tlaku až 80 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1620 až 1640 °C.

### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,12 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.26. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.38



obr. 5.26 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

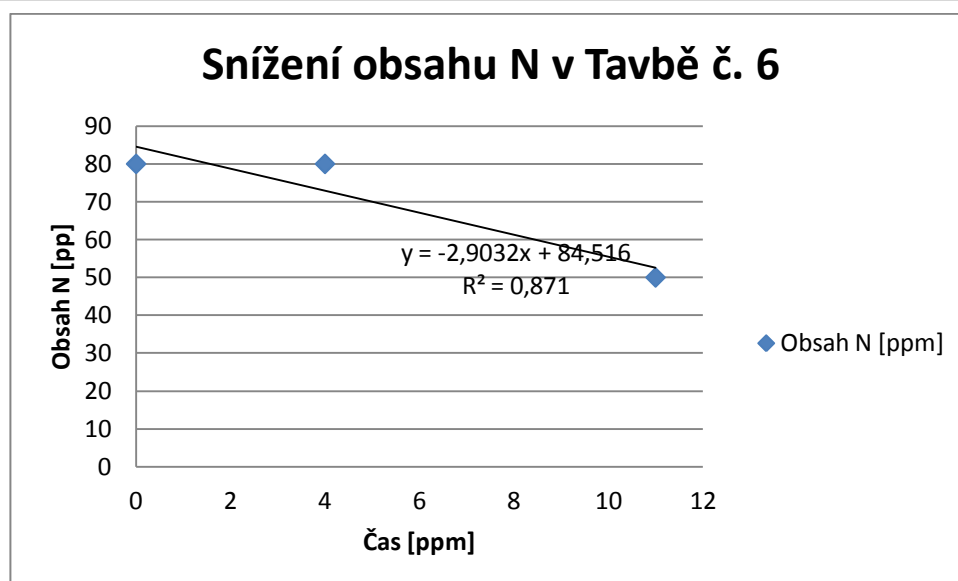
Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.38) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\begin{aligned} \%C &= -100,48t + 1049,1 \quad [\text{ppm}] \\ t &= \text{čas [min]} \end{aligned} \quad (5.38)$$

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 100,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,003 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.27. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.39



obr. 5.27 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.39) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

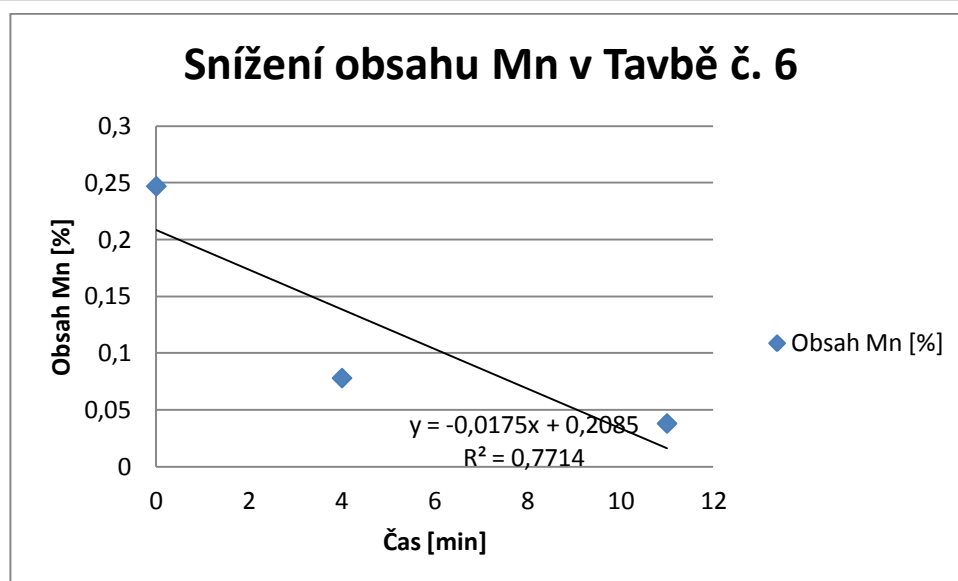
$$\%N = -2,9032t + 84,516 \quad [\text{ppm}] \quad (5.39)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 14,5 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,16 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.28. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.40



obr. 5.28 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.40) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0175t + 0,2085 \quad [\%] \quad (5.40)$$

$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 175 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## 5.9 Tavba č.7

### 5.9.1 Průběh tavby

Tavba č. 7 se konala 19.5.20014 v areálu školní slévárny na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Tavba probíhala ve vakuové indukční peci. Materiál tavby byl 1.4313 (COR 13/4). Tavilo se z vsázky složené z nelegovaného odpadu, niklu a FeMo.

Složení vsázky:      62 kg nelegovaný odpad s obsahem C od 0,1 do 0,15 %  
                              3 kg Ni  
                              0,45 kg FeMo (60 %)

Výsledky chemických rozborů všech vzorků jsou uvedeny v tabulce tab. 5.14.

- Do pece se vsadila vsázka a ta se roztavila v otevřené peci při atmosférickém tlaku

- Po roztavení byla teplota 1600 °C a byl odebrán vzorek na chemii č. 7.1, bylo přidáno 250 g železné rudy
- Vakuování při tlaku 300 mbar po dobu 2 minut
- Zavzdušnění a přidání 250 g železné rudy
- Vakuování při tlaku 300 mbar po dobu 2 minut
- Zavzdušnění, přidání 250 g železné rudy, teplota byla 1590 °C
- Vakuování při tlaku 280 mbar po dobu 2 minut
- Zavzdušnění pece, odebrání vzorku na chemii č. 7.2
- Teplota 1620 °C, přidání 250 g železné rudy
- Vakuování, postupné snižování tlaku až na 60 mbar během prvních 4 minut, celková doba vakuování byla 7 minut
- Zavzdušnění pece, odebrání vzorku na chemii č. 7.3, teplota byla 1617 °C
- Dolegování FeCr 14 kg
- Po roztavení odebrání vzorku na chemii č. 7.4, teplota 1640 °C
- Vakuování, postupné snížení tlaku během prvních pěti minut až na 1 mbar, celková doba vakuování 15 minut
- Teplota během vakuování byla 1686 °C (měřeno pod vakuem)
- Zavzdušnění, přidání 300 g FeSi a FeSiMn 715 g
- Odebrán vzorek na chemii č. 7.5
- Lití, do pánve přidán hliník a odebrán vzorek na chemii č. 7.6

tab.5.14 Analýza chemického složení

Tavba č. 5	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo
Vzorek č.7.1	0,129	0,0033	0,491	0,1110	0,0056	0,0024	0,158	4,576	0,105	0,591
Vzorek č.7.2	0,060	0,0025	0,138	0,0069	0,0056	0,0028	0,150	4,585	0,105	0,590
Vzorek č.7.3	0,012	0,0170	0,076	0,0052	0,0065	0,0034	0,145	4,528	0,108	0,604
Vzorek č.7.4	0,034	0,0480	0,152	0,1620	0,0095	0,0100	12,980	4,148	0,095	0,474
Vzorek č.7.5	0,038	0,0100	0,851	0,6260	0,0110	0,0100	12,960	3,980	0,096	0,460
Vzorek č.7.6	0,037	0,0100	0,849	0,7580	0,0100	0,0950	12,990	3,970	0,095	0,451

### 5.9.2 Vyhodnocení tavby č.7

Tavba probíhala v pěti fázích. První čtyři fáze byly vakuování, kdy se do taveniny přidávala železná ruda. Čtvrtá fáze byla vakuování po dolegování. Poté následovalo dolegování a odpich. Během vakuování docházelo ke změně obsahu uhlíku, dusíku a manganu.

### Vakuování oceli

Vakuování probíhalo v pěti fázích. První vakuování probíhalo po dobu 2 minut při tlaku až 300 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1590 až 1600 °C.

Druhé vakuování probíhalo po dobu 2 minut při tlaku až 300 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1590 až 1600 °C.

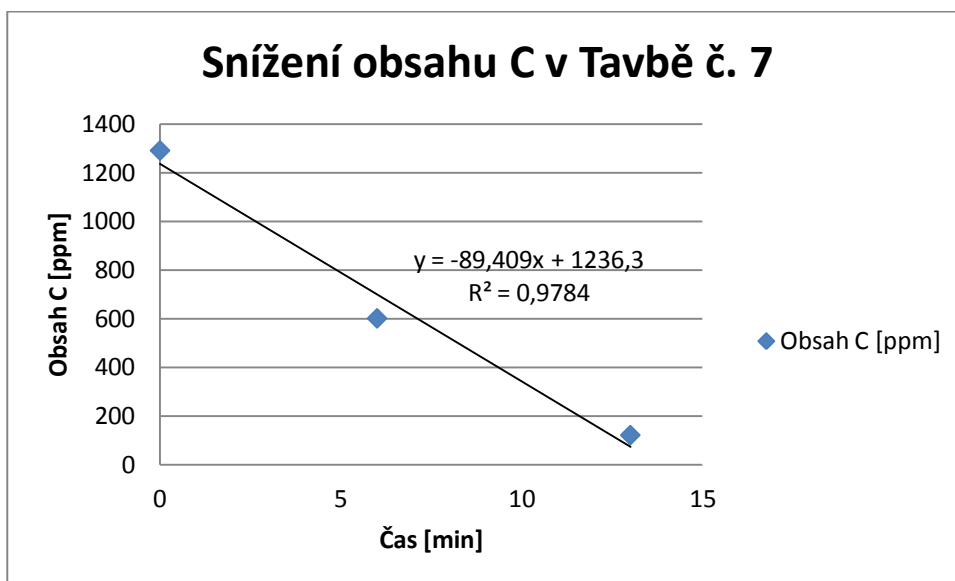
Třetí vakuování probíhalo po dobu 2 minut při tlaku až 280 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1590 až 1600 °C.

Čtvrté vakuování probíhalo po dobu 7 minut při tlaku až 60 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1610 až 1620 °C.

Páté vakuování probíhalo po dolegování po dobu 15 minut při tlaku až 1 mbar. Teplota kovu během vakuování se udržovala v rozmezí 1680 až 1690 °C.

### Oduhličení oceli

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Rozdíl v obsahu uhlíku před vakuováním a po vakuování činil 0,095 %. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.29. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.41



obr. 5.29 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

Obsah uhlíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.41) lineární závislosti, podle uhlíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

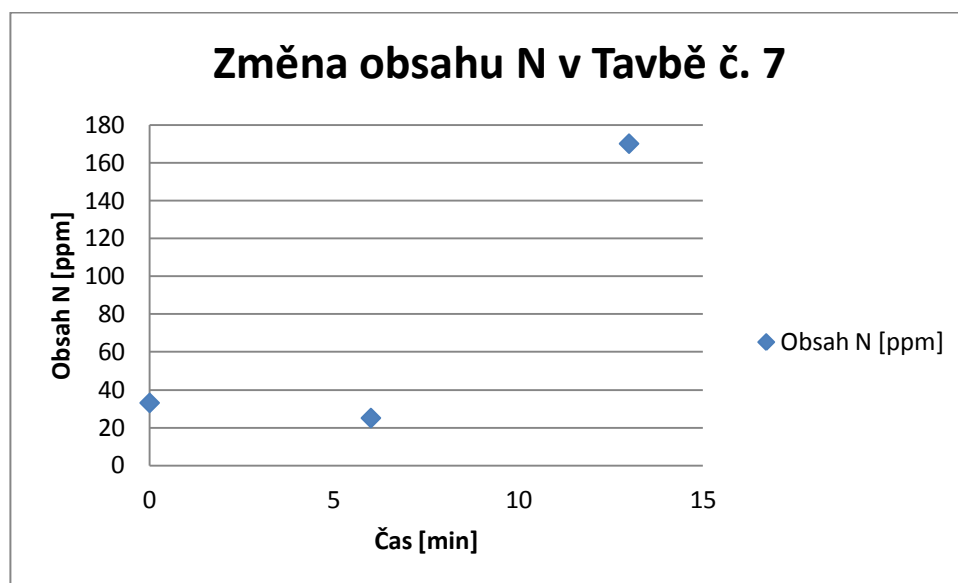
$$\begin{aligned} \%C &= -89,409t + 1236,3 \quad [\text{ppm}] \\ t &\text{ – čas [min]} \end{aligned} \quad (5.41)$$



Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 89,4 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k růstu obsahu dusíku. Rozdíl v obsahu dusíku před vakuováním a po vakuování činil 0,0173 %. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.30.

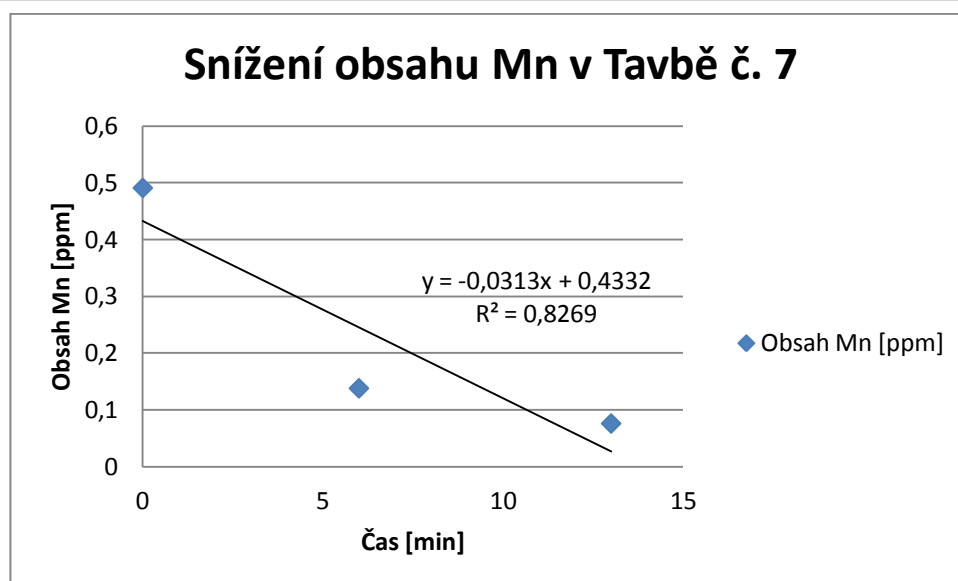


obr. 5.30 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsahy dusíku velmi kolísají. Do budoucna doporučuji změnit způsob odebrání vzorků. Pro odběr vzorků na zjištění obsahů plynů je lepší získávat je ponorně.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu manganu. Rozdíl v obsahu manganu před vakuováním a po vakuování činil 0,42 %. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.31. Pokles obsahu manganu jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.42.



obr. 5.31 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.42) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0313t + 0,4332 \quad [\%] \quad (5.42)$$

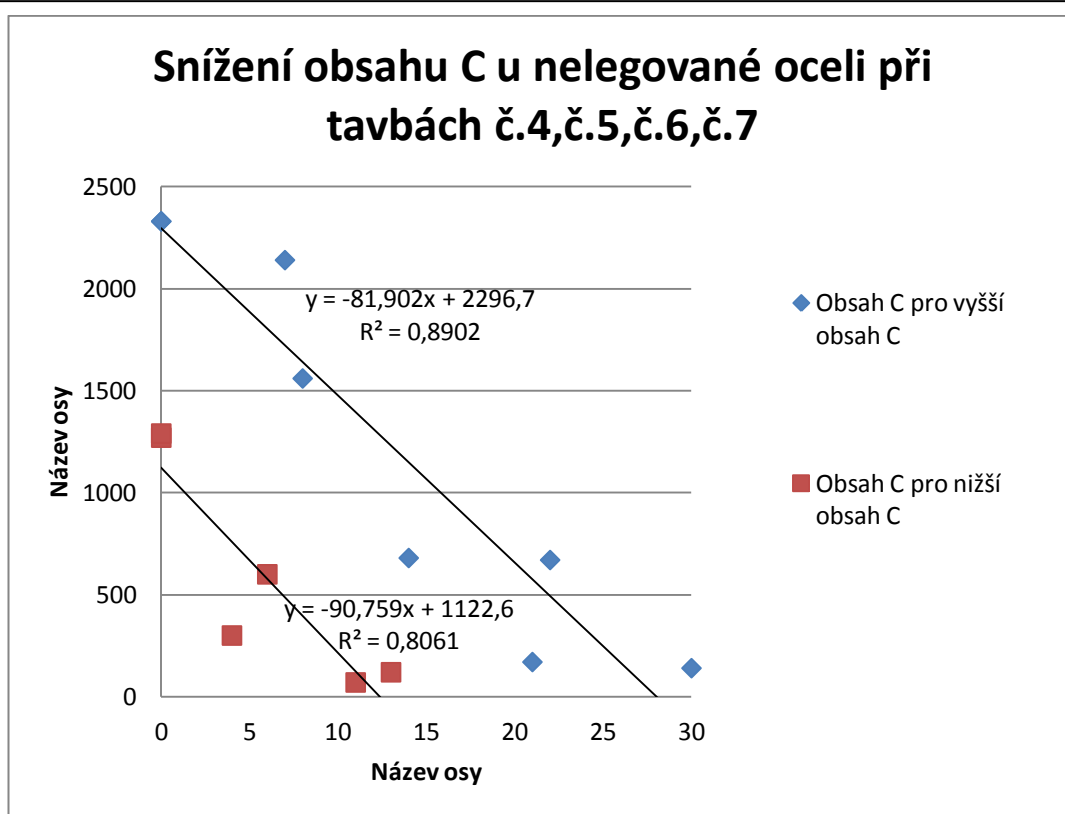
$t$  – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu manganu během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu manganu 313 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### 5.10 Závěry při tavení nelegovaných ocelí

#### Oduhličení oceli

Během vakuování u ocelí z taveb č.4, č.5, č.6, č.7 docházelo k poklesu obsahu uhlíku. Pokles obsahu uhlíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.32. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.43 pro vysoký počáteční obsah uhlíku (na 2000 ppm) a rovnicí 5.44 pro nízký počáteční obsah uhlíku (pod 1500 ppm)



obr. 5.32 Závislost snižování obsahu uhlíku na čase

Můžeme předpokládat, že při hodnotě tlaku pod 300 mbar dochází k oduhličení. Oduhličení navíc pomáhá vyšší teplota (na 1600 °C). Průměrná hodnota oduhličení v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu uhlíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě je vyjádřena v následujících rovnicích (5.43) a (5.44)

Pro vyšší obsah uhlíku:

$$\%C = -81,902t + 2296,7 \quad [\text{ppm}] \quad (5.43)$$

Pro nižší obsah uhlíku

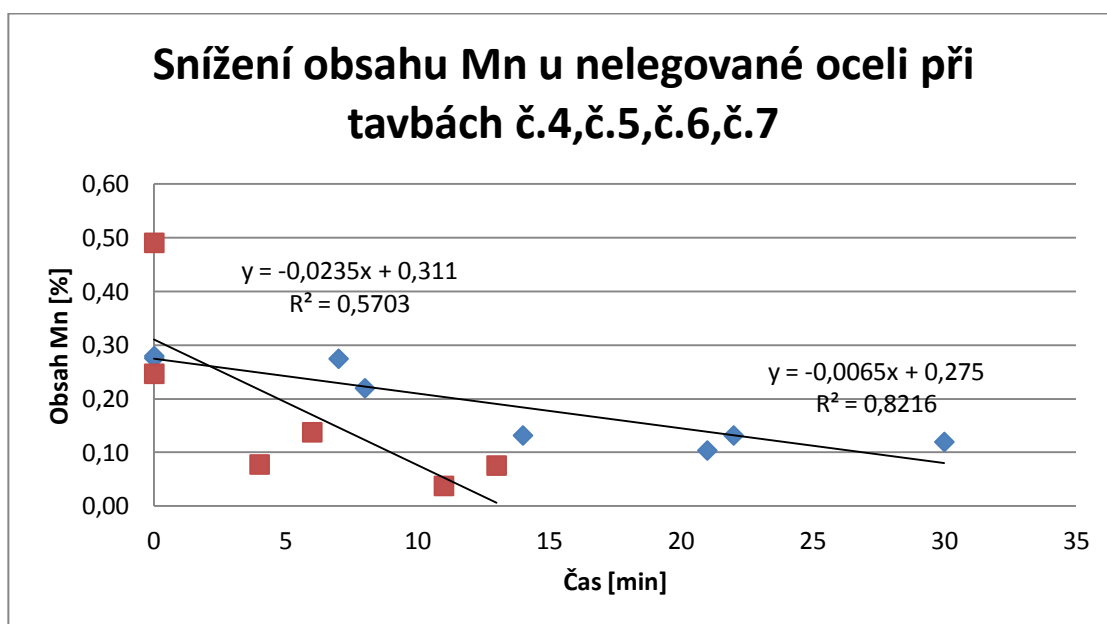
$$\%C = -90,759t + 1122,6 \quad [\text{ppm}] \quad (5.44)$$

t – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu uhlíku během vakuování, lze říci, že snižování obsahu uhlíku pro různé obsahy uhlíku v nelegované oceli za daných podmínek je přibližně stejné. Lze počítat s poklesem obsahu uhlíku 85 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

### Změna obsahu manganu

Během vakuování u ocelí z taveb č.4, č.5, č.6, č.7 docházelo k poklesu obsahu manganu. Pokles obsahu manganu během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.33. Pokles obsahu uhlíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicemi (5.45) a (5.46)



obr. 5.33 Závislost snižování obsahu manganu na čase

Obsah manganu lze vyjádřit pomocí rovnice (5.45) a (5.46) lineární závislosti, podle manganu v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu manganu, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%Mn = -0,0065t + 0,275 \quad [\%] \quad (5.45)$$

$$\%Mn = -0,0235t + 0,311 \quad [\%] \quad (5.46)$$

$t$  – čas [min]

Různé hodnoty změny manganu jsou dány různými podmínkami při tavení.

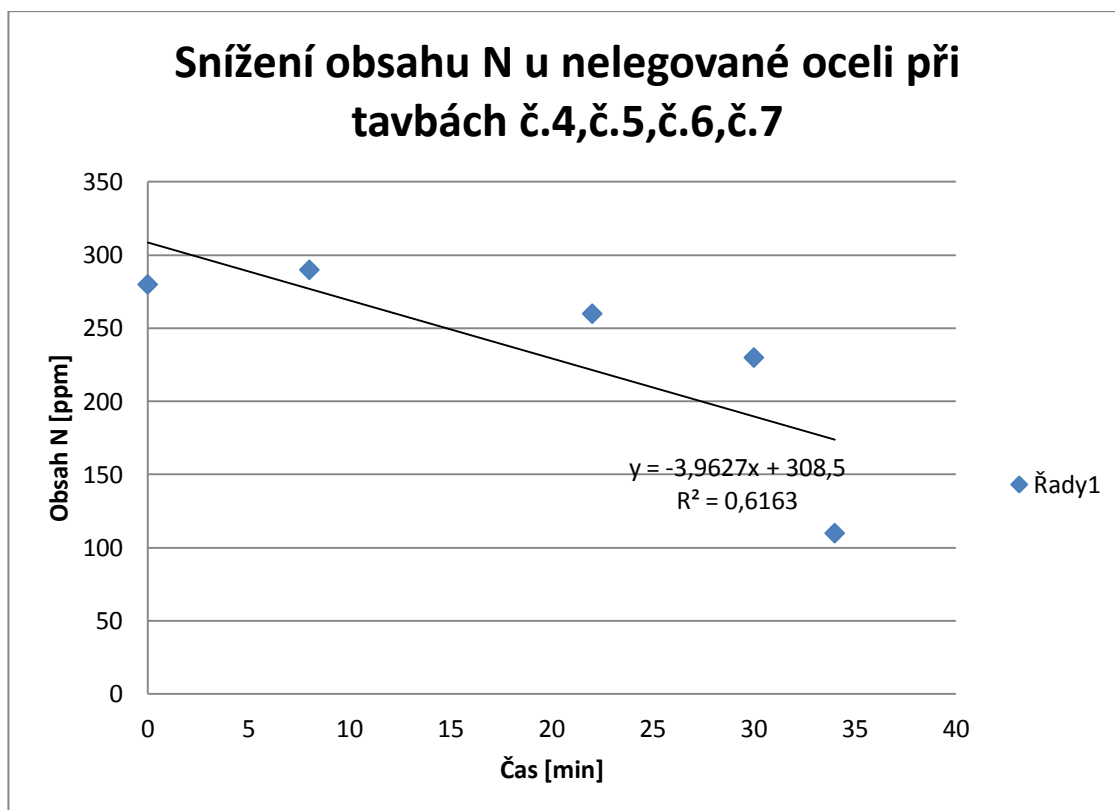
Pro rovnici 5.45 byl v tavenině vyšší obsah uhlíku. Vakuovalo se při nižším tlaku (cca 50 mbar) a teplota byla nižší (1570 – 1600 °C). Byla přidávána železná ruda v menším množství (150 g na jedno období vakuování).

Pro rovnici 5.46 byl v tavenině nižší obsah uhlíku. Vakuovalo se při vyšším tlaku (300 mbar) a byla dosažena vyšší teplota (1600 – 1640 °C). Byla přidávána ruda ve větším množství (250 g na jedno období vakuování).

Z těchto závislostí můžeme usoudit, že při vyšších teplotách a dostatečném obsahu kyslíku a uhlíku, se bude mangan odpařovat rychleji.

### Změna obsahu dusíku

Během vakuování docházelo k poklesu obsahu dusíku. Pokles obsahu dusíku během vakuování je graficky vyjádřen lineární závislostí na obr. 5.34. Pokles obsahu dusíku jako funkci času lze vyjádřit rovnicí 5.47



obr. 5.34 Závislost snižování obsahu dusíku na čase

Obsah dusíku lze vyjádřit pomocí rovnice (5.47) lineární závislosti, podle dusíku v průběhu vakuování za daných podmínek, tj. při daném počátečním obsahu dusíku, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

$$\%N = -3,927t + 308,5 \quad [\text{ppm}] \quad (5.47)$$

t – čas [min]

Budeme-li uvažovat výše uvedenou lineární závislost obsahu dusíku během vakuování, lze počítat s poklesem obsahu dusíku 3,9 ppm za minutu vakuování za daných podmínek.

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo popsat vliv tlaku nad taveninou a teploty a chemického složení taveniny na kinetiku oduhličení a odplynění chromových a chrom-niklových korozivzdorných ocelí při tavení ve vakuové indukční peci. Pro vybrané oceli byly experimentálně ověřeny teoretické předpoklady oduhličení a odplynění. Současně byla sledována také změna koncentrace dusíku, změna koncentrace vodíku nebyla zkoumána. Také se zjišťovala rychlost odpařování manganu.

Při vakuování vysokolegovaných ocelí s malým počátečním obsahem uhlíku, byla stanovena rychlost oduhličení. Při tlaku 100 mbar, teplotě 1580 °C a při dostatečném přidání železné rudy bude oduhličení přibližně 2,4 ppm/min. Zároveň bude docházet k snižování obsahu dusíku a to přibližně 16 ppm/min. Obsah manganu se bude také snižovat a to rychlostí 48 ppm/min. Bylo zjištěno, že při různých obsazích chromu (21 – 24 %) se tyto rychlosti mění velice málo. Tyto hodnoty jsou závislé na daném počátečním obsahu prvků, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

Při vakuování nelegovaných ocelí s vysokým počátečním obsahem uhlíku, byla stanovena rychlost oduhličení. Při tlaku pod 100 mbar, teplotě 1580 - 1620 °C a při dostatečném přidání kyslíku ve formě železné rudy, bude oduhličení přibližně 85 ppm/min. Snižování obsahu uhlíku není závislé na počátečním obsahu uhlíku. Průběh obsahů dusíku se během jednotlivých experimentů velmi lišil. Do budoucna doporučuji zjišťovat obsahy dusíku ponorným způsobem. Obsah manganu se snižoval a to v závislosti obsahu dodaného kyslíku ve formě železné rudy. Při vyšším obsahu kyslíku se mangan snižoval rychlostí 230 ppm/min a při nižším obsahu kyslíku rychlostí 65 ppm/min. Tyto hodnoty jsou závislé na daném počátečním obsahu prvků, tlaku nad hladinou kovu v peci a dané teplotě.

Byla zjišťována oxidická čistota během tavby. U vysokolegovaných ocelí by k redukci všech zjišťovaných vměstků bylo potřeba dosáhnout tlaku alespoň 10 mbar při teplotě 1600 °C. U nelegovaných ocelí by k redukci všech zjišťovaných vměstků bylo potřeba dosáhnout tlaku alespoň 1 mbar.

Do budoucího zkoumání by bylo třeba provést více experimentů. Mělo by se zaměřit zpřesnění současných dat. U nelegovaných ocelí je potřeba změnit způsob odebrání vzorků na zjištění plynů na ponorný způsob. Mělo by zaměřit na upřesnění průběhu změny obsahů dusíku u nelegovaných ocelí.

"Tato práce vznikla za podpory a na přístrojovém vybavení NETME Centre, regionálního výzkumného a vývojového centra vybudovaného z finančních prostředků Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace v rámci projektu NETME Centre (Nové technologie pro strojírenství), Reg. č.: CZ.1.05/2.1.00/01.0002 a podporovaného v navazující fázi udržitelnosti prostřednictvím projektu NETME CENTRE PLUS (LO1202) za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu "Národní program udržitelnosti I".

"This diploma thesis was elaborated with support and by using research equipment of NETME Centre, regional research and development centre built with the financial support from the Operational Programme Research and Development for Innovations within the project NETME Centre (New Technologies for Mechanical Engineering), Reg. No. CZ.1.05/2.1.00/01.0002 and, in the follow-up sustainability stage, supported through NETME CENTRE PLUS (LO1202) by financial means from the Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I“."

**SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ**

- [1] ŠENBERGER, J., ZÁDĚRA, A., aj. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Nakladatelství VUTIUM, 2008. 311 s. ISBN 978-80-214-3632- 9.
- [2] ZEMČÍK, Ladislav. *Výroba speciálních odlitků*. 1. vyd. Brno: VUT, 1981, 128 s.
- [3] ZEMČÍK, L. Speciální slévárenské procesy. Skripta VUT. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1987. 125 s.
- [4] ADOLF, Z. Mimopecní rafinace oceli. 3. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2002. 130 s. ISBN 80-7078-968-9.
- [5] KNÜPPEL, H. Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Band 1. Düsseldorf: Verlag Stahleisen. 1970.
- [6] EL YAZGI, A.- A., HARDIE, D. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex steels in sour environments. Corrosion Science. 1998, vol. 39, no. 5, p. 909-930. ISSN 1879-0496.
- [7] BLAIR, Malcolm a Thomas L STEVENS. *Steel castings handbook*. 6th ed. Materials Park, OH: ASM International, c1995, 1 v. (various pagings). ISBN 0871705567.
- [8] *ASM handbook*. 10th ed. Materials Park, OH: ASM International, c1990-c2012, . ISBN 161503827223.
- [9] DOC. ING. LIBOR ČÁMEK, PH.D. *Slévárenství ocelových odlitků: studijní opory*. Ostrava, 2013. Dostupné z: <http://www.fmml.vsb.cz/>. Studijní opory. VŠB-Technická univerzita Ostrava.
- [10] FRUEHAN, R. *The making, shaping, and treating of steel*. 11th ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, c1998-c1999, v. <1-2 >. ISBN 09307670202.
- [11] ČÍHAL, Vladimír. Korozivzdorné oceli a slitiny. 1.vyd. Praha: Academia AV, 1999, 437s. ISBN 80-200-0671-0.



[12] DOC. ING. JAROSLAV ŠENBERGER, CSC a DOC. ING. ANTONÍN ZÁDĚRA, PH.D. [HTTP://METALURGIE-OCALI.WEBZ.CZ/](http://METALURGIE-OCALI.WEBZ.CZ/). *Metalurgie oceli na odlitky* [online]. Brno [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://metalurgie-oceli.webz.cz/>

[13] WWW.EURO-INOX.ORG. [Http://www.euro-inox.org/](http://www.euro-inox.org/) [online]. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.euro-inox.org/>

[14] *Materiálové listy Bolzano* [online]. Huťská 126, 272 01 Kladno [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: [http://prirucka.bolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka/zaruvzdorne\\_oceli/korozivzdorne/Materialovelisty/](http://prirucka.bolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka/zaruvzdorne_oceli/korozivzdorne/Materialovelisty/)

[15] Duplexní korozivzdorné oceli – M 3.41-3.42. In: [online]. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.sandvik.coromant.com/>

[16] ZÁDĚRA, A., *Metalurgie*. Přednáška. Brno: VUT Brno

[17] TROJAN, J. Použití sekundární metalurgie při výrobě oceli. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta strojního inženýrství, 2013. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Antonín Záděra, Ph.D..

[18] KOLÁČEK, D. Výroba a použití odlitků z vysokolegovaných ocelí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta strojního inženýrství, 2013. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Vítězslav Pernica.

[19] PROF. ING. IVA NOVÁ, CSC. METALURGIE SLÉVÁRENSKÝCH SLITIN: Přednáška č. 3: Termodynamika reakcí oxidů. Ellinghamův diagram, Chemická redukce kovů, karbotermie, metalotermie, redukce kovů uhlíkem. In: [online]. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: [http://www.technomat.cz/data/katedry/ksp/KSP\\_MSS\\_PR\\_03\\_CZE\\_Nova\\_Machuta\\_Termodynamika\\_reakci\\_oxidu.pdf](http://www.technomat.cz/data/katedry/ksp/KSP_MSS_PR_03_CZE_Nova_Machuta_Termodynamika_reakci_oxidu.pdf)

[20] ZEMČÍK, Ladislav. *Návody do cvičení z fyzikální metalurgie - pro obor slévárenská technologie*. 1. vyd. Brno: VUT Brno, 1989, 64 s. ISBN 80-214-1058-2.

[21] Pitting Resistance Equivalent Number (PREN). In: [Http://www.corrosionpedia.com](http://www.corrosionpedia.com) [online]. [cit. 2014-05-21]. Dostupné z: <http://www.corrosionpedia.com/definition/885/pitting-resistance-equivalent-number-pren>

[22] VOSTŘEL, J. CNC soustružení tvarových součástí z korozivzdorné oceli. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 87 s., 11 příloh. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Miroslav PÍŠKA, CSc.

[23] W .E. Dennis and F. D. Richardson, "The Equilibrium Controlling the Decarburization of Iron-Chromium-Carbon Melts," *Journal of the Iron and Steel Institute*, (November 1953):264–6.

**SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ**

%C	ppm	Obsah uhlíku
%Mn	%	Obsah manganu
%N	ppm	Obsah dusíku
%Si	ppm	Obsah křemíku
$a_x$	ppm	Aktivita hliníku
AOD		Argon Oxygen Decarburization
CLU		Creusot loire Udelholm
$Cr_e$	%	Chromový ekvivalent
$e_Y^X$		Interakční koeficient vlivu prvku X na prvek Y
$f_x$		Aktivitní koeficient prvku X
G	kg	Hmotnost tavby
$\Delta G$	J	Velikost Gibbsovy energie
h	m	Výška hladiny
K		Rovnovážná konstanta
$K_V$		Součinitel varu lázně
m	kg	hmotnost
$Ni_e$	%	Niklový ekvivalent
PREN		Pitting Resistance Equivalent Number
$P_A$	Pa	Atmosférický tlak 101 325 Pa

FSI VUT	DIPLOMOVÁ PRÁCE	100
---------	-----------------	-----

$P_{CO}$	Pa	Parciální tlak CO
$P_{H_2}$	Pa	parciální tlak vodíku v atmosféře
$P_{H_2O}$	Pa	parciální tlak vodní páry v atmosféře
$P_{O_2}$	Pa	relativní parciální tlak kyslíku v atmosféře
R	mm	kritický poloměr
$r_k$	mm	Kritický poloměr bubliny
R	m	Poloměr hladiny lázně
RH		Rührstal Heraeus
RH-O		Rührstal Heraeus oxygen
t	min	Čas
T	K	Teplota
$V_{CO}$	l	Objem CO
VIP		Vakuová indukční pec
VAD		Vacuum Arc Degasing
VD		Vacuum Degasing
VOD		Vacuum Oxygen Decarburisation
$\sigma$	N/m	Povrchové napětí
$\rho$	Kg/m <sup>3</sup>	Hustota